



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-109099

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

C30B 29/22  
C30B 29/22  
C30B 23/02  
H01L 21/20  
H01L 21/314

(21)Application number : 07-093024

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 27.03.1995

(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO  
NOGUCHI TAKAO

(30)Priority

Priority number : 06215300 Priority.date : 17.08.1994 Priority country : JP

## (54) OXIDE THIN FILM, SUBSTRATE FOR ELECTRONIC DEVICE AND METHOD FOR FORMING OXIDE THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a high-quality functional thin film well epitaxially grown on an oxide film as a buffer film by forming the epitaxial film containing an oxide, consisting essentially of Zr and having specific physical properties on an Si single crystal substrate.

CONSTITUTION: This oxide thin film is formed on an Si single crystal substrate and has a composition of  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ , (R is a rare earth metal including Y; (x) is 0-0.75;  $\delta$  is 0-0.5]. The half-width of a locking curve of the reflection from (002) face or (111) face thereof is  $\leq 1.5$  and at least 80% surface has  $\leq 0.60$ nm Rz average roughness obtained from ten points at 500nm reference length. The single crystal substrate having the oxide thin film is useful as a substrate for electronic devices.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3223233

[Date of registration] 17.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-109099

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

C 3 0 B 29/22

23/02

H 0 1 L 21/20

21/314

識別記号

庁内整理番号

Z 7202-4G

5 0 1 E 7202-4G

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平7-93024

(22)出願日 平成7年(1995)3月27日

(31)優先権主張番号 特願平6-215300

(32)優先日 平6(1994)8月17日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 野口 隆男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

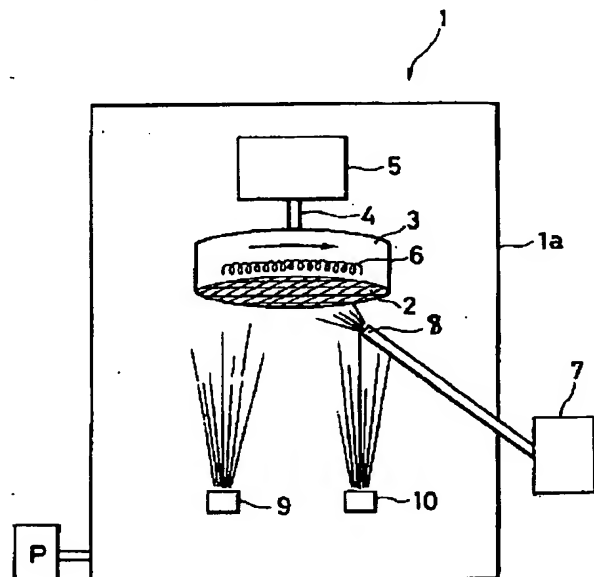
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 酸化物薄膜、電子デバイス用基板および酸化物薄膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 結晶性および表面性の良好な  $ZrO_2$  を主成分とするエピタキシャル酸化物薄膜、この酸化物薄膜を備える電子デバイス用基板、および上記酸化物薄膜の形成方法を提供する。

【構成】 本発明の組成  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、 $R$ は $Y$ を含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。) 酸化物薄膜は、 $Si$ 単結晶基板上に形成され、エピタキシャル膜であり、その(002)面または(111)面の反射のロックングカーブの半値幅が $1.5^\circ$ 以下で、かつ基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が0.60nm以下である。また、本発明の組成  $ZrO_2$  の酸化物薄膜は、 $Si$ の単結晶基板上に形成され、単一配向エピタキシャル膜である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si 単結晶基板上に形成され、組成  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim 0.75$  である。また、 $\delta$  は  $0\sim 0.5$  である。）のエピタキシャル膜であり、その（002）面または（111）面の反射のロックングカーブの半値幅が  $1.5^\circ$  以下で、かつ表面の少なくとも 80% が、基準長さ 500nm での十点平均粗さ  $R_z$  が 0.60nm 以下であることを特徴とする酸化物薄膜。

【請求項 2】 Si の単結晶基板上に形成された組成  $ZrO_2$  の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜。

【請求項 3】 前記単一配向エピタキシャル膜が酸素を除く構成元素のみに換算して Zr を 93% 以上含有する請求項 2 の酸化物薄膜。

【請求項 4】 前記単一配向エピタキシャル膜の（002）面または（111）面の反射のロックングカーブの半値幅が  $1.5^\circ$  以下である請求項 2 または 3 の酸化物薄膜。

【請求項 5】 前記単一配向エピタキシャル膜は、その表面の少なくとも 80% が、基準長さ 500nm での十点平均粗さ  $R_z$  が 2nm 以下である請求項 2 ないし 4 のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項 6】 前記 Si 単結晶基板として、その基板表面が、Zr 金属と酸素により形成された  $1\times 1$  の表面構造を有する Si 表面処理基板を用いる請求項 1 ないし 5 のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項 7】 前記単結晶基板として、Si 単結晶を、その（100）面または（111）面が基板表面となるように用いる請求項 1 ないし 6 のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項 8】  $10\text{cm}^2$  以上の面積を有する請求項 1 ないし 7 のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 8 のいずれかの酸化物薄膜を基板表面にもつ電子デバイス用基板。

【請求項 10】 Si の単結晶基板上に形成され、組成  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim 0.75$  である。また、 $\delta$  は  $0\sim 0.5$  である。）のエピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空槽内を当初  $1\times 10^{-5}\text{Torr}$  以上の真空にし、この状態で、Si の単結晶基板を所定温度に加熱し、次いで、Zr と、少なくとも 1 種の希土類金属（Y を含む）の各金属元素とのうち少なくとも Zr を別々の蒸発源から Zr と希土類金属の比を制御しつつ同時に蒸発させて単結晶基板の基板表面に金属を供給し、この金属の供給と同時にもしくは所定時間以内遅れて、上記真空槽内に酸化性ガスを導入し、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍の雰囲気圧を  $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-2}\text{Torr}$  として、前記単結晶基板の基板表面に、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 11】 前記金属の蒸発による供給からの前記酸化性ガス導入までの所定時間が、前記単結晶基板に形成される金属薄膜の膜厚換算で、5nm 以下に相当する時間である請求項 10 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 12】 蒸発源からの希土類金属（Y を含む）/Zr のモル比を 0 から 3 に制御しつつ同時に蒸発させる請求項 10 ないし 11 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 13】 蒸発源からの希土類金属（Y を含む）/Zr のモル比を 0.25 から 1.0 に制御しつつ同時に蒸発させる請求項 12 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 14】 Si 単結晶基板上に形成された組成  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim 0.75$  である。また、 $\delta$  は  $0\sim 0.5$  である。）の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空槽内で、Si 単結晶基板の加熱、真空槽内への酸化性ガスの導入、および Zr または Zr と少なくとも 1 種の希土類金属（Y を含む）の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の基板表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて前記組成の単一配向エピタキシャル膜を形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 15】 前記 Si 単結晶基板として、その基板表面が、Zr または Zr および少なくとも 1 種の希土類金属（Y を含む）と、酸素とにより形成された  $1\times 1$  の表面構造を有する Si 表面処理基板を用いる請求項 14 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 16】 前記 Si 表面処理基が、前記 Si 単結晶基板を真空槽内で  $300\sim 700^\circ\text{C}$  に加熱するとともに、前記真空槽内に酸化性ガスを導入して少なくとも基板近傍の雰囲気圧を  $1\times 10^{-4}\text{Torr}$  以上とし、前記基板表面に  $0.2\sim 10\text{nm}$  の Si 酸化物層を形成し、この後、基板温度を  $600\sim 1200^\circ\text{C}$  に設定するとともに、前記真空槽内に酸化性ガスを導入して少なくとも基板近傍の雰囲気圧を  $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}\text{Torr}$  とし、この状態で、前記 Si 酸化物層が形成された基板表面に、Zr または Zr と少なくとも 1 種の希土類金属（Y を含む）を蒸発により供給して、前記 Si 単結晶基板の基板表面を  $1\times 1$  の表面構造とされたものである請求項 15 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 17】 前記 Si 単結晶基板として、Si 単結晶を、その（100）面または（111）面が基板表面となるように用いる請求項 10 ないし 16 のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 18】 前記 Si 単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、この前記単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る請求項 10 ないし 17 のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 19】 前記 Si 単結晶基板を、基板表面面積が  $10\text{cm}^2$  以上のものとするとともに、基板内で回転することにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気を前記単結

晶基板の全体にわたって供し、この単結晶基板の全基板表面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する請求項10ないし18のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項20】 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記Si単結晶基板を750℃以上に加熱する請求項10ないし19のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Si単結晶基板上に形成されたZrO<sub>2</sub>を主成分とするエピタキシャルである酸化物薄膜、それを用いた子デバイス用基板および上記酸化物薄膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体結晶基板であるSi基板上に、超電導膜または誘電体膜を形成、集積化した電子デバイスが考案されている。半導体と超電導体または誘電体を組み合わせることにより、たとえば、半導体と超電導体の組み合わせでは、SQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサーおよび超電導配線LSI等、半導体と誘電体では、集積度のさらに高いLSI、SOI技術による誘電体分離LSI、不揮発性メモリ、赤外線センサー、光変調器および光スイッチOEIC（光・電子集積回路：opto-electronic integrated circuits）等が試作されている。

【0003】これら超電導体材料または誘電体材料を用いた半導体デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、超電導体材料および誘電体材料として単結晶を用いることが必要である。多結晶体では粒界による物理量の擾乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。このことは薄膜材料についても同様で、できるだけ完全な単結晶に近い超電導または誘電体エピタキシャル膜が望まれる。

【0004】応用的に価値のある、おもな酸化物超電導体および強誘電体の結晶構造は、ペロブスカイト構造をとっている。ペロブスカイト型酸化物のエピタキシャル成長は基板の材料と結晶方位に大きく依存し、ペロブスカイト型酸化物をSi基板上へ直接エピタキシャル成長させることは、現在のところ不可能である。そこで、Siにエピタキシャル成長したバッファ層を設け、その上にペロブスカイト型酸化物のエピタキシャル成長させることが、Appl. Phys. Lett., Vol. 54, No. 8, p. 754-p. 756 (1989)、Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 4, L634-L635 (1988) および特開平2-82585号公報に述べられている。

【0005】特に、ZrO<sub>2</sub>は、基板のSi結晶と格子整合がよく、さらにペロブスカイト結晶との格子整合もまた優れているため、早くから、Si基板とペロブスカ

イト結晶膜とのバッファ材として、Si基板上のZrO<sub>2</sub>エピタキシャル膜が注目されている。

【0006】さらに、ZrO<sub>2</sub>は、高い化学安定性、絶縁性、広いバンドギャップ（約5eV）、大きい誘電率（約20）を具備し、このため、Si上のエピタキシャルZrO<sub>2</sub>膜は、前記バッファ層のみならず、SOIデバイス、DRAM用のキャパシターとして利用可能である。

【0007】従来、ZrO<sub>2</sub>エピタキシャル膜の製造について、種々の方法および組成が検討されてきた。例えば、Appl. Phys. Lett., Vol. 53, No. 16, p. 1506-08 (1988)（以下、第1従来例と称す）には、ZrO<sub>2</sub>にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したYSZ（Yttria-stabilized zirconia）酸化物ターゲットを用い、イオンビームスパッタ法により、Si（100）基板上にYSZのエピタキシャル膜が得られることが述べられている。また、上記Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 8, L1404-05 (1988)（以下、第2従来例と称す）には、酸素を導入した真空槽内でYSZペレットを電子線銃により蒸発させる蒸着法より、Si（100）基板上にYSZのエピタキシャル膜が得られることが述べられている。更に、Appl. Phys. Lett., Vol. 57, No. 11, p. 1137-39 (1990)（以下、第3従来例と称す）には、YSZターゲットを用いたレーザーアブレーション法により、Si（100）基板上にYSZのエピタキシャル膜が得られることが述べられている。更にまた、ThinSolid Films, 299, 17-23 (1993)（以下、第4従来例と称す）には、金属Zr上にY片をのせたターゲットを用いた反応性マグネトロンスパッタリング法により、Si（100）基板上にYSZのエピタキシャル膜が得られることが述べられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、YSZ膜は、主として、機能膜をエピタキシャル成長させるためのバッファ膜として使用されるものであるが、高品質の機能膜を得るためには、バッファ膜の格子定数と機能膜の格子定数のマッチングの他、バッファ膜の結晶性および表面性が良好なことが必要である。バッファ膜の結晶性は、XRD（X線回折）における反射ピークのロッキングカーブの半値幅や、反射高速電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction—以下、RHEEDと称することがある）による像のパターンで調べることができる。また、表面性は、RHEED像のストリーク性、および原子間力電子顕微鏡（以下、AFMと称することがある）で測定した表面粗さ（十点平均粗さ）で調べることができる。

【0009】ところが、上記の従来の方法を工業的に用いる場合、以下の問題が生じる。第1従来例のように、

YSZターゲットをスパッタリング法で用いると、ZrおよびYのスパッタリングイールドが異なるため、新しいターゲットを使用して行くとターゲット表面のZr/Y組成に経時変化を生じる。また、第1従来例で得られたYSZ膜のRHEED像はストリークだがあまりシャープではない。なお、YSZ膜結晶の(002)反射ピークのロッキングカーブや他の表面性についての解析は全く行なわれていないが、これらは良好でないと考えられる。

【0010】第2従来例のように、蒸着によっても、YSZペレットが電子線を照射され、真空中で高温(約2000℃以上)になり、Zr、Y、Oの分解が起こり、ペレットの組成に経時変化を生じる。Zr/Yの組成が異なると主にYSZ結晶の格子定数が変化するばかりか、Zr、Y、Oの組成により結晶性も変化する。また、得られたYSZ膜のRHEED像は、スポットとなっており、表面性が悪いことを示している。なお、ロッキングカーブや他の表面性についての解析は全く行なわれていないが、これらは良好でないと考えられる。

【0011】第3従来例のように、レーザーアブレーション法においては、ターゲット表面の組成経時変化はほとんどないが、大面積(10cm<sup>2</sup>以上)のSiウエハーに分布よくYSZは形成できない。これはレーザーによるターゲット蒸発物質の放出方向が限られ、均一にYSZが形成される領域がSi基板内の一部であるためである。他材料においても、レーザーアブレーション法ではこの現象がみられる。また、一般に焼結体である酸化物ターゲットおよびペレットは高純度化しにくく、純度の高いYSZエピタキシャル膜を製造するためには不适当である。また、得られたYSZ膜のロッキングカーブの半値幅が0.71°で優れており、またAFMで測定した表面粗さも1nm程度と優れたものが得られることが述べられているが、AFMによる表面像には部分的に析出物とみられるパーティクルが観察され、この部分の凹凸は2nm以上ある。このパーティクルはレーザーアブレーションを用いて作製した膜によく見られるもので、大きなエネルギーレーザーでターゲットを蒸発させるため、大きなクラスターが膜に付着してしまうためと考えられている。なお、RHEED等の他の特性については触れられていない。

【0012】第4従来例のように、金属ターゲットを用いたスパッタ法では、上記の組成変動は少ないが、薄膜表面がスパッタガスであるArおよびO<sub>2</sub>のプラズマにさらされ結晶性が乱れるといった問題がある。また、得られたYSZ膜のRHEED像もシャープでなく、ロッキングカーブ半値幅も1.6°と劣っている。なお、得られたYSZ膜の他の特性については全く触れられていない。

【0013】また、Appl. Phys. 58(6), 15 September 1985の第2407ページ

ージ、およびAppl. Phys. 63(2), 15 January 1988の第581ページ等に、「ZrO<sub>2</sub>がSi単結晶基板上にエピタキシャル成長できる。」ことが報告されている。その結晶は単一配向膜でなく、ほかの結晶面が含まれることが述べられている。通常バルクのZrO<sub>2</sub>は、2500℃以上で立方晶、2500℃から1000℃付近で正方晶、1000℃付近から室温で単斜晶になる。一般にエピタキシャル薄膜においては対称性の高い立方晶が得られやすい。これは立方晶では等価な結晶面が、正方晶、単斜晶に比べて多く存在するためである。正方晶、単斜晶の材料は立方晶の材料より等価でない結晶面が多く存在するため、得ようとする配向面の他に、異なる結晶面が混入しやすい。したがって、ZrO<sub>2</sub>の場合も室温で単斜晶の材料であるので、これまで、単一配向のエピタキシャル膜は得られていない。

【0014】前記Appl. Phys. 58(6), 15 September 1985の第2407ページには、ZrO<sub>2</sub>の成膜温度が800℃以下では、単斜晶のZrO<sub>2</sub>膜が得られ、800℃では正方晶のZrO<sub>2</sub>膜が得られると述べられている。これらのZrO<sub>2</sub>膜においては、ZrO<sub>2</sub>の(002)配向面以外に(111)、(11-1)または(200)の結晶面が存在することが示され、ZrO<sub>2</sub>の単一配向膜は得られていない。また、これまでZrO<sub>2</sub>単一配向膜が得られたとの報告例はない。また、膜の反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction以下、RHEEDと称することがある)によるZrO<sub>2</sub>膜結晶表面の評価では、RHEED像がスポットであることが述べられており、その表面に大きな凹凸が存在すると考えられる。このように、ZrO<sub>2</sub>のエピタキシャル膜の結晶性および表面性が良好な膜はこれまで得られていない。さらに、ZrO<sub>2</sub>膜を用いた半導体デバイスは、これまで作製評価されたことはないが、上記のように、単一配向でない場合、異なる配向面同士の界面に粒界が形成され、また、表面性の悪い場合には、その上に形成される電極または半導体との界面が乱れる。したがって、粒界および界面での物理量の攪乱のため、絶縁性の低下、界面特性の悪化などが生じ、良好なデバイス特性を得ることが難しい。

【0015】以上の従来例のように、バッファ層としてのYSZ膜のロッキングカーブ半値幅、表面粗さ、RHEED像におけるストリーク性のいずれかでも良好でない場合には、その上に、高品質にエピタキシャル成長された機能膜を得ることができない。

【0016】そこで本発明は、結晶性および表面性の良好なZrO<sub>2</sub>を主成分とするエピタキシャル酸化物薄膜、この酸化物薄膜を備える電子デバイス用基板、および上記酸化物薄膜の形成方法を提供することを目的とするものである。

## 【0017】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(20)の本発明により達成される。

(1) Si単結晶基板上に形成され、組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。）のエピタキシャル膜であり、その(002)面または(111)面の反射のロックングカーブの半値幅が $1.5^\circ$ 以下で、かつ表面の少なくとも80%が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が0.60nm以下であることを特徴とする酸化物薄膜。

(2) Siの単結晶基板上に形成された組成 $ZrO_2$ の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜。

(3) 前記単一配向エピタキシャル膜が酸素を除く構成元素のみに換算してZrを93%以上含有する上記

(2)の酸化物薄膜。

(4) 前記単一配向エピタキシャル膜の(002)面または(111)面の反射のロックングカーブの半値幅が $1.5^\circ$ 以下である上記(2)または(3)の酸化物薄膜。

(5) 前記単一配向エピタキシャル膜は、その表面の少なくとも80%が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が2nm以下である上記(2)ないし(4)のいずれかの酸化物薄膜。

(6) 前記Si単結晶基板として、その基板表面が、Zr金属と酸素により形成された $1\times 1$ の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる上記(1)ないし(5)のいずれかの酸化物薄膜。

(7) 前記単結晶基板として、Si単結晶を、その(100)面または(111)面が基板表面となるように用いる上記(1)ないし(6)のいずれかの酸化物薄膜。

(8)  $10\text{cm}^2$ 以上の面積を有する上記(1)ないし

(7)のいずれかの酸化物薄膜。

(9) 上記(1)ないし(8)のいずれかの酸化物薄膜を基板表面にもつ電子デバイス用基板。

(10) Siの単結晶基板上に形成され、組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。）のエピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空槽内を当初 $1\times 10^{-5}\text{Torr}$ 以上の真空にし、この状態で、Siの単結晶基板を所定温度に加熱し、次いで、Zrと、少なくとも1種の希土類金属（Yを含む）の各金属元素とのうち少なくともZrを別々の蒸発源からZrと希土類金属の比を制御しつつ同時に蒸発させて単結晶基板の基板表面に金属を供給し、この金属の供給と同時にしくは所定時間以内遅れて、上記真空槽内に酸化性ガスを導入し、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍の雰囲気圧を $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-2}\text{Torr}$ として、前記単結晶基板の基板表面に、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて形成することを特徴とする酸化物薄

膜の形成方法。

(11) 前記金属の蒸発による供給からの前記酸化性ガス導入までの所定時間が、前記単結晶基板に形成される金属薄膜の膜厚換算で、5nm以下に相当する時間である上記(10)の酸化物薄膜の形成方法。

(12) 蒸発源からの希土類金属（Yを含む）/Zrのモル比を0から3に制御しつつ同時に蒸発させる上記(10)ないし(11)の酸化物薄膜の形成方法。

(13) 蒸発源からの希土類金属（Yを含む）/Zrのモル比を0.25から1.0に制御しつつ同時に蒸発させる上記(12)の酸化物薄膜の形成方法。

(14) Si単結晶基板上に形成された組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。）の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空層内で、Si単結晶基板の加熱、真空層内への酸化性ガスの導入、およびZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属（Yを含む）の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の基板表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて前記組成の単一配向エピタキシャル膜を形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

(15) 前記Si単結晶基板として、その基板表面が、ZrまたはZrおよび少なくとも1種の希土類金属（Yを含む）と、酸素とにより形成された $1\times 1$ の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる上記(14)の酸化物薄膜の形成方法。

(16) 前記Si表面処理基が、前記Si単結晶基板を真空槽内で $300\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱するとともに、前記真空槽内に酸化性ガスを導入して少なくとも基板近傍の雰囲気圧の酸素分圧を $1\times 10^{-4}\text{Torr}$ 以上として、前記基板表面に $0.2\sim 10\text{nm}$ のSi酸化物層を形成し、この後、基板温度を $600\sim 1200^\circ\text{C}$ に設定するとともに、前記真空槽内に酸化性ガスを導入して少なくとも基板近傍の雰囲気圧を $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}\text{Torr}$ とし、この状態で、前記Si酸化物層が形成された基板表面に、ZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属（Yを含む）を蒸発により供給して、前記Si単結晶基板の基板表面を $1\times 1$ の表面構造とされたものである上記(15)の酸化物薄膜の形成方法。

(17) 前記Si単結晶基板として、Si単結晶を、その(100)面または(111)面が基板表面となるように用いる上記(10)ないし(16)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(18) 前記Si単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、この前記単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る上記(10)ないし(17)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(19) 前記Si単結晶基板を、基板表面面積が $10\text{cm}^2$ 以上のものとするとともに、基板内で回転することに

より、前記酸化性ガス高分圧雰囲気を前記単結晶基板の全体にわたって供し、この単結晶基板の全基板表面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する上記 (10) ないし (18) のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(20) 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記 Si 単結晶基板を 750℃ 以上に加熱する上記 (10) ないし (19) のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

#### 【0018】

【発明の作用・効果】本発明の酸化物薄膜は、Si 単結晶基板表面に形成された組成  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  好ましくは  $x=0\sim0.75$ 、さらに好ましくは  $x=0.20\sim0.50$  である) のエピタキシャル膜である酸化物薄膜が、1.50° 以下のロッピングカーブの半値幅、および基準長さ 500nm で 0.60nm 以下の十点平均粗さ  $R_z$  を有しており、また組成  $ZrO_2$  のエピタキシャル膜を構成する結晶が単一配向であるので、該酸化物薄膜をバッファ膜とし、その上に機能膜を形成するとき、良好にエピタキシャル成長した高品質の機能膜を得ることができる。

【0019】また、特に、単結晶基板をその面内で回転させるときには、10cm<sup>2</sup> 以上の大面積で均一で高品質の酸化物薄膜を得ることができる。

【0020】なお、特開平 2-258700 号公報には、単結晶酸化物基板上に、ペロブスカイト型の酸化物 (BaTiO<sub>3</sub>) 単結晶膜を共蒸着で成膜し、この成膜にあたり、別々の蒸発源を用いて、組成比を制御すること、基板近傍だけ酸素の圧力を高めること、および特定の配向面をもった基板を用いる技術が開示されている。しかし、特開平 2-258700 号公報に開示された技術は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有  $ZrO_2$  単結晶膜を対象とはせず、しかも酸化物基板上への酸化膜の生成の技術であるため、基板の加熱過程である成膜準備中に酸化性ガス (酸素ガス) を導入している。これに対して、本発明では、非酸化物基板上に酸化物膜を形成する技術であるので、特開平 2-258700 号の技術のように、成膜準備中に酸化性ガス (酸素ガス) を導入した場合は、Si 単結晶基板の基板表面が酸化されて、酸化物薄膜 (例えば、SiO<sub>2</sub>) が形成され、基板表面が劣化してしまう。これに対して、本発明では、成膜準備中には、酸化性ガスを導入しない状態で Zr および希土類金属 (Y を含む) のうち少なくとも Zr を蒸発して、基板表面にまず金属を供給し、このうち、同時またはやや遅らせて酸化性ガスを導入し、上記基板表面上に酸化物膜を形成する。また、本発明の第 2 の方法では、Si 表面を処理する方法を用いて、特開平 2-258700 号公報における従来の問題点を解決している。上記特開平 2-258700 号公報には、このような特徴ある工程について全く記載がない。さらに、上記特開平 2-258700 号公報に開示された技術は、10cm<sup>2</sup> 以上の大表面積を有する基

板を全く対象としておらず、示唆すらもない。実際、特開平 2-258700 号公報にも、基板面積 2.25cm<sup>2</sup> (約 15×15mm<sup>2</sup>) の実施例があるだけである。本発明においては、基板を基板面内で回転することによって、基板面積を 10cm<sup>2</sup> 以上を可能にしている。

#### 【0021】

【具体的構成】本発明の酸化物薄膜は、Si 単結晶基板表面に形成された組成  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$  好ましくは 0.2~0.50 である) のエピタキシャル膜である。

【0022】この酸化物エピタキシャル膜結晶性は x の範囲に依存し、一般に、x が 0.2 未満の小さい領域では  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  は正方晶の結晶になる。それ以上では、立方晶になる。この酸化物薄膜を例えばバッファ層として用いるには、上記のように単一の結晶性を有していることが望ましい。特に、立方晶は結晶の対向性が正方晶より高く、バッファ層として優れる。これはバッファ層表面の結晶が正方晶より立方晶の方が規則正しく配列しているため、その上に形成される機能膜の結晶性が高くなるためと考えられる。

【0023】一方、x が 0.75 を越える領域では立方晶であるが目的とする結晶面以外の面が混入する。例えば  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  の (100) エピタキシャル膜を得ようとする、この範囲では (111) の結晶が混入する。

【0024】すなわち、正方晶および立方晶のできる範囲と、目的とする結晶面が得られる範囲から  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  において x は 0~0.75、好ましくは 0.2~0.50 の範囲でバッファ層として優れたエピタキシャル膜が得られる。

【0025】希土類金属は、酸化物薄膜の上に形成される機能膜の格子定数と、該酸化物薄膜の格子定数とを好ましくマッチングさせるため、その種類が選択される。例えば、希土類金属として Y を用いた  $Z_{0.7}R_{0.3}O_{2-\delta}$  格子定数は 0.515nm であった。この値は x の値により変化させることができる。この膜上に機能膜である後述の YBCO 膜 (格子定数 0.386nm) は  $Z_{0.7}R_{0.3}O_{2-\delta}$  膜表面の格子に対し 45° 回転することにより、格子はマッチングし、さらに x の値により調整可能である。しかしながら、マッチングの調整可能領域が x の範囲内では限界がある。そこで希土類の種類を変えることにより、マッチングを可能にすることができる。例えば Y の代わりに希土類の Pr を用いる。このとき  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  の格子定数を大きくすることが可能になる。このように希土類の種類と量を選択することにより機能膜の格子と好ましくマッチングすることができる。

【0026】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは、化学式  $ZrO_2$  で表わされるが、Y を含む希土類を添加した酸化ジルコニウムは、添加した金属元素の



種類、量および価数により酸素の量が変化するため、本発明の酸化物薄膜の組成を化学式 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ と $\delta$ を用いて表わした。 $\delta$ は通常0~0.5程度である。

【0027】本発明の上記酸化物薄膜の(002)面または(111)面の反射のロックンカーブの半値幅は $1.50^\circ$ 以下であり、また、表面の80%以上、好ましくは90%以上、特に95%以上のAFMによる表面粗さ(十点平均粗さ $R_z$ )が基準長さ500nmで0.60nm以下である。なお、上記のパーセンテージは、 $ZrO_2$ 薄膜の全面にわたって平均に分布した任意の10ヶ所以上を測定しての値である。また、酸化物薄膜のRHEED像もストリーク性が高い。すなわち、RHEED像がストリークであって、しかもシャープである。以上により、本発明の酸化物薄膜は、結晶性、およびその表面性がともに良好である。したがって、本発明の酸化物薄膜の表面上には、高品質の機能性エピタキシャル膜を形成することができる。なお、上記ロックンカーブの半値幅および基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ の下限値は特にないが、小さければ小さいほど好ましい。現在のところ、下限値は、ロックンカーブの半値幅が $0.7^\circ$ 程度、基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が0.10nm程度である。

【0028】また、特に上記酸化物薄膜が、酸素を除く構成元素のみに換算して $Zr$ が93mol%以上の高純度の組成 $ZrO_2$ のエピタキシャル膜である場合には、従来は上記したように単一配向のものが得られていなかったが、本発明により初めて酸素を除く構成元素のみに換算して $Zr$ が93mol%以上の高純度の単一配向エピタキシャル膜である $ZrO_2$ 薄膜が得られた。

【0029】上記 $ZrO_2$ 薄膜は、酸素を除く構成元素に換算して $Zr$ を93mol%以上、特に95mol%以上、さらに98mol%以上、さらに99.5mol%以上であることが好ましい。純度が高ければ高いほど絶縁抵抗も高くなり、リーク電流も小さくなることから、絶縁基板に用いても好ましい。

【0030】上記 $Zr$ の含有量の上限は、現在のところ99.99%である。

【0031】上記酸化薄膜は、7mol%未満で希土類合金やP等の不純物を含んでいてもよい。

【0032】上記 $ZrO_2$ 薄膜の結晶は、単一の配向面のみ有し、その表面の80%以上、好ましくは90%以上、特に95%以上が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が2nm以下であることが望ましい。また、上記のように単一の配向面のみを有し、表面性が良好な場合には、その上に形成される機能膜等との界面が良好である。したがって、界面特性を向上させることができるので、満足のゆく絶縁性を保持し、良好なデバイス特性を得ることができる。なお、ロックンカーブの半値巾としては、前記と同等の値が得られる。

【0033】上記 $ZrO_2$ 薄膜のRHEED像は、その

ストリーク性が特に高い。すなわち、RHEED像がストリークであって、しかもシャープである。以上により、この $ZrO_2$ 薄膜は、単結晶となり、MISキャパシタの誘電体層等に用いると、粒界による物理量の攪乱等がなくなり、良好な機能を発揮する。

【0034】酸化物薄膜の膜厚は用途により異なるが、パツファ層としては5~500nm、好ましくは50~150nm程度が好ましい。パツファ層としては、酸化物薄膜の結晶性、表面性を損なわない程度に薄いものがよい。絶縁基板の絶縁層として用いる場合には、50~500nm程度のものが好ましい。また、MISキャパシタの誘電体層やMISFETのゲート酸化物層等のように半導体デバイスの酸化物層として用いる場合には、0.5~50nm、特に1~30nmが好ましい。

【0035】上記酸化物薄膜の上に形成される機能膜は、主にペロブスカイト構造を有するエピタキシャル膜であり、具体的には、Bi系酸化物超電導膜、 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ (YBCO)超電導膜等の高温超電導膜、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、PZT、PLZT、その他のPb系ペロブスカイト、その他Bi系ペロブスカイト、Bi層状化合物等の強誘電体膜、さらには、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xCa_xRuO_3$ 等の酸化物導電膜が挙げられる。また、 $In_2O_3$ (Snドープ)、その他酸化物導電膜、Pt、Si、Ge、GaAs等の半導体や金属の膜成長用基板としても適する。

【0036】本発明の電子デバイス用基板は、均一な上記酸化物薄膜を有する大面積基板、例えば $10cm^2$ 以上の基板面積を持つことができる。これにより、基板のみならずこの基板を用いて製造された電子デバイスも従来に比べて極めて安価なものとなる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では2インチ~8インチのSiウエハーを用いた半導体プロセス、特に6インチタイプが主流で、これに対応が可能である。

【0037】次に、本発明の酸化物薄膜の形成方法について詳細に説明する。

【0038】なお、本発明の形成方法を実施するにあたっては、図1に示したような蒸着装置1を用いることが望ましい。

【0039】蒸着装置1は、真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に単結晶基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホルダ3は、回転軸4を介してモータ5に接続されており、このモータ5によって回転され、上記単結晶基板2をその基板面内で回転させることができるようになっている。上記ホルダ3内には、単結晶基板2を加熱するヒータ6が内蔵されている。

【0040】蒸着装置1は、また、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給口8は、上記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、単結晶基板2近傍で

その分圧が高くされるようになっている。ホルダ3の更に下方には、Zr蒸発部9および希土類金属蒸発部10が配置されている。これらのZr蒸発部9および希土類金属蒸発部10には、それぞれの金属源の他に、電子線発生装置等の金属源に蒸発のためのエネルギーを供給するためのエネルギー供給装置が配置されている。なお、図において、Pは、真空ポンプである。

【0041】以下、まず、酸化物薄膜の第1形成方法について説明し、次に、第2形成方法について説明する。

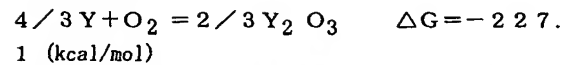
【0042】本発明の第1形成方法においては、まず、上記ホルダに単結晶基板をセットする。このとき、単結晶基板としては、Siの単結晶基板が用いられ、目的の酸化物薄膜が形成される基板表面として、(100)面あるいは(111)面が選択される。基板表面上に形成される機能膜をエピタキシャル成長させた単結晶とし、しかも結晶を適切な方位とするためである。なお、基板表面は、鏡面仕上げのウエハーを用い表面をエッチング洗浄しておくことが好ましい。エッチング洗浄は40%フッ化アンモニウム水溶液等によりおこなう。

【0043】次に、真空槽内を真空ポンプにより $10^{-5}$  Torr程度以上に排気したのち、単結晶基板を加熱する。昇温中は単結晶基板の酸化をさけるため、できるだけ高真空に排気する。真空度の上限は特にないが、作業性を考えると通常 $5 \times 10^{-6}$  Torr程度である。加熱温度はZrO<sub>2</sub>の結晶化のために400℃以上が望ましく、さらに、約750℃以上が結晶性が優れ、特に分子レベル膜結晶表面平坦性を得るためには850℃以上が好ましい。なお、単結晶基板の加熱温度の上限は、1300℃程度である。

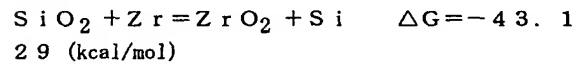
【0044】次いで、Zrおよび希土類の金属（ここではYを例にとる）のうち少なくともZrを電子ビーム等で加熱し蒸発を行う。このとき、後記する酸化性ガスの真空槽への導入は未だ行っていない。

【0045】ZrおよびYと酸化性ガスの単結晶基板へ供給するタイミングは、決して酸化性ガスを先にしてはならない。酸化性ガスを先に供給すると、基板表面と酸化性ガスが反応し酸化物層を形成する。これにより基板の結晶格子情報はZrO<sub>2</sub>を主成分とする膜に伝わらず、エピタキシャル成長は不可能となる。最適な酸素の供給タイミングは、Zrおよび希土類金属のうち少なくともZrを、基板表面へ到達した金属元素がすべて金属薄膜を形成するとしたときの厚みに換算して、総量で5nm以下、特に0.01~5nm供給した後が特に望ましい。このZrと希土類金属の供給は、成膜前に微量生成している酸化物を還元除去し、基板格子情報をZrO<sub>2</sub>を主成分とする膜に伝えさせ、エピタキシャル成長をスムーズに行わせる。

【0046】例えば、Si基板にYSZ膜を形成する場合を例にとると、Zr金属およびY金属の酸化反応は1000Kにおいて



自由エネルギー変化はともに負で大きい。すなわち、ZrおよびYは酸化しやすく、還元剤として働くことを示している。Si基板表面のSiO<sub>2</sub>との固相反応を想定すると



ΔGから考えるとSiO<sub>2</sub>がZrにより還元されることを示している。Yについても同様である。この反応により、成膜直前での基板表面の酸化膜除去が可能となる。すなわち、YSZの成膜前にZr+Y金属を供給し、その後、酸素、Zr、Yを供給し、YSZを成長させることにより良好なYSZのエピタキシャル成長が実現できる。なお、基板表面の非酸化度が良好な場合等においては、金属の蒸発による基板への供給と酸化性ガスの供給を同時に行ってもよい。

【0047】次に、Zr金属、希土類金属（以下の説明ではYで代表して説明する）および酸化性ガスを単結晶基板に供給し、ZrO<sub>2</sub>を主成分とする薄膜を得る。ここで、成膜速度は、0.05~1.00nm/s、好ましくは0.100~0.500nm/sとすることが望ましい。その理由は、遅すぎると、基板の酸化が起り、また早すぎると形成される薄膜の結晶性が悪く表面に凸凹が生じる。したがって、成膜速度は導入される酸素量で最適値が決定される。このため、ZrO<sub>2</sub>を主成分とする薄膜の蒸着に先立ち、Zr、Yの各金属が蒸着源に加えた電力量条件により、単位時間あたりどの程度蒸発し、Zr、Y、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の蒸着膜を形成するかを真空蒸着槽内の基板近傍に設置した膜厚計により金属ごとに測定し校正しておく。上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO<sub>2</sub>を用いることができる。ここでは、以下酸素を用いることとして説明する。酸素は真空ポンプで継続的に槽内を排気しつつ真空蒸着槽内に設けられたノズルにより、2~50cc/分、好ましくは5~25cc/分の酸素ガスを継続的に噴射させ、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍に $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$  Torr程度の酸素雰囲気を作る。最適酸素量は、チャンバーの大きさ、ポンプの排気速度その他の要因により決まり、あらかじめ適当な流量を求めておく。ここで酸素ガス圧の上限を $10^{-2}$  Torrとしたのは、同真空槽内にある蒸発源中の金属源を劣化させることなく、かつその蒸着速度を一定に蒸着させるためである。さらに真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、単結晶基板の表面にその近傍から酸素ガスを噴射し、単結晶基板近傍付近にだけ高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ない酸素導入量で基板上での反応をより促進させることができる。この時、真空槽内は継続的に排気されてい

るので真空槽のほとんどの部分は $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$ Torrの低い圧力になっている。また単結晶基板の $1\text{cm}^2$ 程度の狭い領域では、この方法で単結晶基板上で酸化反応を促進することができるが、基板面積が $10\text{cm}^2$ 以上、たとえば直径2インチの大きな単結晶基板面積に成膜するためには図1のように基板を回転させ、高酸素分圧を基板全面に供給することにより、大面積での膜作製が可能となる。このとき、基板の回転数は、 $10\text{rpm}$ 以上であることが望ましい。回転数が遅いと膜厚方向および面内でZr、Y、Oのそれぞれの組成分布が生じるためである。この基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上 $120\text{rpm}$ 程度である。

【0048】上記ZrO<sub>2</sub>への希土類金属(Yを含む)の添加は以下の効果がある。

【0049】ZrO<sub>2</sub>単体は高温から立方晶→正方晶→室温で単斜晶と相転移を起こす。立方晶を安定化するために、希土類金属(Yを含む)を添加したものが安定化ジルコニアである。ZrO<sub>2</sub>をペロブスカイト結晶成長用のバッファ層として用いるためには対称性の高い立方晶の膜を用いる方が好ましい。そのため、Zr、希土類金属(Yを含む)の各金属元素を別々の蒸発源からZr/希土類金属の比を制御しつつ同時に蒸発させて単結晶基板に蒸着せしめる。ここで、蒸発源からの希土類金属(Yを含む)/Zrのモル比は、0~3.0、好ましくは0.25~1.0であることが好ましい。これにより、上記好ましい組成比の酸化物薄膜を得ることができる。

【0050】次に第2形成方法について説明する。この方法においては、まず、上記ホルダに単結晶基板をセットする。このとき、単結晶基板としては、Siの単結晶基板が用いられ、目的の酸化物薄膜が形成される基板表面として、(100)面あるいは(111)面が選択される。基板表面上に形成される機能膜をエピタキシャル成長させた単結晶とし、しかも結晶を適切な方位とするためである。なお、基板表面は、鏡面仕上げのウエハーを用い表面をエッチング洗浄しておくことが好ましい。エッチング洗浄は40%フッ化アンモニウム水溶液等により行う。本発明のMISキャパシタを製造するために用いるSi単結晶基板は、例えば $10\text{cm}^2$ 以上の基板面積を持つことができる。これにより、MISキャパシタを従来に比べて極めて安価なものとするができる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では $400\text{cm}^2$ 程度である。これにより、現在2インチ~8インチのSiウエハーを用いた半導体プロセス、特に6インチタイプが主流で、これに対応が可能である。

【0051】清浄化されたSi単結晶基板は、極めて反応性が高いため、これを保護する目的と、ZrO<sub>2</sub>を主成分とする良好なエピタキシャル膜を成長させる目的で、Si単結晶基板の基板表面を次のようにして表面処理する。

【0052】まず、基板表面が清浄化されたSi単結晶基板を真空槽中に配置し、酸化性ガスを導入しつつ加熱して、Si単結晶基板表面に、Si酸化物層を形成する。酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO<sub>2</sub>等を用いることができる。清浄化されたSi単結晶基板の基板表面は、上記したように極めて反応性に富むため、これを保護膜として用い、Si単結晶基板表面を再配列、汚染などから保護する。上記Si酸化物層の層厚は、0.2~10nm程度とすることが好ましい。

0.2nm未満ではSi表面の保護が不完全であるからである。上限を10nmとした理由は、後述する。

【0053】上記の加熱は、300~700℃の温度に、0~10分程度保持して行う。このとき、昇温速度は、30~70℃/分程度とする。温度が高すぎたり、昇温速度が早すぎると、Si酸化膜の形成が不十分になり、逆に、温度が低すぎたり、保持時間が長すぎると、Si酸化膜が厚すぎてしまう。

【0054】酸化性ガスの導入は、例えば酸化性ガスとして酸素を用いる場合、真空槽内を当初 $1\times 10^{-7}$ ~ $1\times 10^{-4}$ Torr程度の真空にし、酸化性ガスの導入により、少なくともSi単結晶基板の近傍の雰囲気酸素分圧が $1\times 10^{-4}$ となるようにして行うことが好ましい。この雰囲気の酸素分圧が上限となる状態は純酸素状態であるが、空気であってもよく、特に $1\times 10^{-1}$ Torr程度以下であることが好ましい。

【0055】上記工程後、真空中で加熱する。Si表面結晶は、保護膜により、保護されているので、残留ガスである炭化水素と反応してSiC膜が形成される等の汚染がない。

【0056】加熱温度は、600~1200℃、特に700~1100℃とすることが好ましい。600℃未満であると、Si単結晶基板表面に後述する $1\times 1$ 構造が得られない。1200℃を超えると、保護膜によるSi表面結晶の保護が十分でなくSi単結晶基板の結晶性が乱れてしまう。

【0057】ついで、Zrと酸化性ガスまたはZrおよび希土類(Yを含む)金属と酸化性ガスを表面に供給する。この過程でZr等の金属は、前工程で形成したSi酸化物による保護膜を還元し、除去する。同時に露出したSi表面結晶表面にZrと酸素またはZrと希土類金属(Yを含む)および酸素により、 $1\times 1$ の表面構造が形成される。

【0058】表面構造は、反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction:以下、RHEEDと称する)による像のパターンで調べることができる。例えば、本発明が目的とする $1\times 1$ の表面構造の場合、電子線入射方向が[110]で図15の(a)に示したような1倍周期C1の完全なストリークパターンとなり、入射方向を[1-10]にしても全く同じパターンとなる。一方、Si単結晶清浄表面は、たとえば(1

00) 面の場合  $1 \times 2$ 、 $2 \times 1$ 、または、 $1 \times 2$  と  $2 \times 1$  が混在している表面構造となる。このような場合には、RHEED像のパターンは、電子線の入射方向  $[110]$  または  $[1-10]$  のいずれか、または両方で図15の(b)に示したような、1倍周期C1と2倍周期C2を持つパターンになる。本発明の  $1 \times 1$  の表面構造においては、上記RHEEDのパターンでみて、入射方向が  $[110]$  および  $[1-10]$  両方で、図15の(b)の2倍周期C2が見られない。

【0059】またSi(100)清浄表面は、 $1 \times 1$  構造を示す場合がある。われわれの実験でも何度か観察されたが、 $1 \times 1$  を示す条件は、不明確で安定に再現性よく  $1 \times 1$  をSi清浄面で得ることは、現状では不可能である。

【0060】 $1 \times 2$ 、 $2 \times 1$ 、 $1 \times 1$  いずれの構造のSi清浄面は、真空中、高温で汚染されやすく、特に残留ガス中に含まれる炭化水素と反応し表面にSiCを形成し、基板表面の結晶が乱れる。したがって、Si基板上に酸化膜を結晶成長させる際に適した  $1 \times 1$  構造を安定に形成することがこれまで不可能であった。

【0061】以上、Si(100)面を例に説明したが(111)面においても、清浄面の構造は異なるが、基本的に同様な現象があらわれ、Si基板上に酸化膜を結晶成長させる際に適した  $1 \times 1$  構造を安定に形成することはこれまで不可能であった。

【0062】ZrまたはZrおよび希土類(Yを含む)金属の供給量は、その酸化物換算で、0.3～10nm、特に3～7程度が好ましい。0.3nm未満では、Si酸化物の還元の効果十分に発揮できず、10nmを超えると表面に原子レベルの凹凸が発生し易くなり、表面の結晶の配列は、凹凸により、 $1 \times 1$  構造でなくなることがあるためである。なお、上記Si酸化物層の層厚の上限の好ましい値を10nmとした理由は、10nmを超えると、上記のように金属を供給してもSi酸化物層を十分に還元できなくなる可能性がでてくるからである。

【0063】酸化性ガスとして酸素を用いる場合は、2～50cc/分程度供給することが好ましい。最適酸素量は、真空槽の大きさ、ポンプの排気速度その他の要因で決まり、あらかじめ最適な流量を求めておく。

【0064】以上のSi基板表面処理は以下の効果がある。

【0065】結晶表面の数原子層における表面構造は、バルク(3次元的な大きな結晶)の結晶構造を切断したときに考えられる仮想的な表面の原子配列構造とは一般に異なる。それは片側の結晶がなくなることにより表面に現れた原子の周囲の状況が変化し、これに対応してエネルギーのより低い安定な状態になろうとするからである。その構造変化は、主として、原子位置の緩和に留まる場合と、原子の組み換えが生じ、再配列構造を形成する場合とがある。前者はほとんどの結晶表面で存在

する。後者は一般に表面の超格子構造を形成する。バルクの表面構造の単位ベクトルの大きさをa、bとすると、ma、nbの大きさの超格子構造が生じた場合これを  $m \times n$  構造とよぶ。清浄化されたSi(100)の表面は、 $1 \times 2$  または  $2 \times 1$  構造、Si(111)表面は、 $7 \times 7$  または  $2 \times 8$  構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造となる。また、これら、清浄化されたSi表面は、反応性に富み、とくに、酸化物薄膜をエピタキシャル形成する温度(700℃以上)では、真空中の残留ガス、とくに炭化水素と反応をおこし、表面にSiCが形成されることにより基板表面が汚染され、表面結晶が乱れる。

【0066】Si基板上に酸化物をエピタキシャル成長させるためには、Si表面の構造が安定で、かつ結晶構造情報を成長させる酸化物膜へ伝える役割を果たさなければならない。酸化物エピタキシャル膜結晶において、バルク結晶構造を切断したときに考えられる原子配列構造は  $1 \times 1$  構造となるので、酸化物をエピタキシャル成長させるための基板の表面構造は、 $1 \times 2$ 、 $2 \times 1$ 、 $7 \times 7$  または  $2 \times 8$  構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造は好ましくなく、安定な  $1 \times 1$  構造が必要である。また、エピタキシャル成長は、700℃以上の温度で行うため、反応性に富んだSi表面を保護する必要がある。

【0067】次に、以上のように、表面が処理されたSi単結晶基板を用いてZrO<sub>2</sub>を主成分とする単一配向エピタキシャル膜を形成する。

【0068】このZrO<sub>2</sub>を主成分とする単一配向エピタキシャル膜の形成にあたっては、まず、表面を処理したSi単結晶基板を加熱する。成膜時における加熱温度はZrO<sub>2</sub>の結晶化のために400℃以上が望ましく、さらに、約750℃以上が結晶性が優れ、特に分子レベル膜結晶表面平坦性を得るためには850℃以上が好ましい。なお、単結晶基板の加熱温度の上限は、1300℃程度である。

【0069】次いで、Zrを電子ビーム等で加熱し蒸発を行う。Zr金属、および酸化性ガスを単結晶基板に供給する。必要に応じ希土類(Yを含む)も同様な方法で供給する。ZrO<sub>2</sub>を主成分とする薄膜を得る。ここで、成膜速度は、0.05～1.00nm/s、好ましくは0.100～0.500nm/sとすることが望ましい。その理由は、遅すぎると、基板の酸化が起こり、また早すぎると形成される薄膜の結晶性が悪く表面に凸凹が生じる。したがって、成膜速度は導入される酸素量で最適値が決定される。このため、ZrO<sub>2</sub>薄膜の蒸着に先立ち、Zr金属および希土類金属(Yを含む)が蒸着源に加えた電力量条件により、単位時間あたりどの程度蒸発し、それらの金属および酸化物の蒸着膜を形成するかを真空蒸着槽内の基板近傍に設置した膜厚計により測定し校正しておく。上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾ

ン、原子状酸素、 $\text{NO}_2$  等を用いることができる。ここでは、以下酸素を用いることとして説明する。酸素は真空ポンプで継続的に槽内を排気しつつ真空蒸着槽内に設けられたノズルにより、2～50cc/分、好ましくは5～25cc/分の酸素ガスを継続的に噴射させ、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍に $10^{-3}$ ～ $10^{-1}$ Torr程度の酸素雰囲気を作る。最適酸素量は、チャンパーの大きさ、ポンプの排気速度その他の要因により決まり、あらかじめ適当な流量を求めておく。ここで酸素ガス圧の上限を $10^{-1}$ Torrとしたのは、同真空槽内にある蒸発源中の金属源を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に蒸着させるためである。さらに真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、単結晶基板の表面にその近傍から酸素ガスを噴射し、単結晶基板近傍付近にだけ高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ない酸素導入量で基板上での反応をより促進させることができる。この時、真空槽内は継続的に排気されているので真空槽のほとんどの部分は $10^{-4}$ ～ $10^{-6}$ Torrの低い圧力になっている。

【0070】また単結晶基板の $1\text{cm}^2$ 程度の狭い領域では、この方法で単結晶基板上で酸化反応を促進することができるが、基板面積が $10\text{cm}^2$ 以上、たとえば直径2インチの大きな単結晶基板面積に成膜するためには図1のように基板を回転させ、高酸素分圧を基板全面に供給することにより、大面積での膜作製が可能となる。このとき、基板の回転数は、10rpm以上であることが望ましい。回転数が遅いと基板面内で膜厚の分布が生じるためである。この基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上120rpm程度である。

【0071】以上、製造方法の詳細を説明したが、この製造方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法の比較において特に明確なごとく、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件化で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。さらに本方法をMBE装置を用いても、全く同様に目的薄膜を得ることができる。

【0072】以上のようにして得られた電子デバイス用基板は、例えば、そのままの構造で半導体プロセスにより加工し、従来の $\text{SiO}_2$ を代替することによりDRAM用のコンデンサおよびゲートとして構成が可能である。さらに本基板上に機能膜としてSiを形成することによりSOIデバイスとして応用でき、また強誘電体、超電導体の機能膜を形成することにより、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチOEIC、SQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサおよび超電導配線LSIに応用することができる。

【0073】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明

をさらに詳細に説明する。

【0074】実施例1

酸化物薄膜を成長させる単結晶基板として、①その表面が(100)面となるように切断、鏡面研磨したSi単結晶、②その表面が(111)となるように切断、鏡面研磨した単結晶Siを用いた。鏡面表面は購入後40%フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄を行った。なお、上記単結晶基板は、すべて直径2インチの円形基板を用いた。

【0075】真空槽内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダーに上記単結晶基板を固定し、真空蒸着槽を $10^{-6}$ Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板を850℃に加熱し、回転させる。回転数は、20rpmとした。

【0076】その後、金属ZrおよびYをそれぞれ独立した蒸発源からY/Zrモル比で0.45に制御しつつ同時に供給した。この時は酸素は導入しない。供給量をZr+Y合金の膜厚に換算して1nmに達したならば、ノズルから酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、金属と酸素を反応させ約150nmのYSZ膜を得た。

【0077】本実施例で得られた薄膜について測定したXRD(CuK $\alpha$ 線)の結果を図2に示す。図2(a)は基板として①を用いた場合、図2(b)は基板②を用いた場合、X線回折図である。図2(a)にはYSZの蛍石構造の(002)ピークが明瞭に観察されており、また図2(b)には蛍石構造の(111)ピークが明瞭に観察されており、基板の結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した結晶膜が得られていることがわかる。

【0078】さらに、図3に基板①を用いた場合の薄膜の結晶構造を示す電子線回折パターンを示す。ここで図3(a)はSiの[100]方向から電子線を入射した場合、図3(b)はSi基板の[110]方向から入射した場合の回折パターンである。この結果からわかるように、YSZはその回折パターンはシャープなストリーク状になっていることから膜は単結晶で、その表面は原子レベルで平坦であることがわかる。また、上記基板①を用いた場合の薄膜を、その中心を含む直線上において、5×5mm角の試料を切り出し、AFM(Atomic Force Microscopy:原子間力顕微鏡)により観察した。1枚の薄膜のうちの1枚の表面像を図4に示す。粒界などは観察されない。原子レベルで平坦であることがわかる。また、すべての試料の薄膜表面像を用い、JIS B0610による十点平均粗さ $R_z$ (基準長さL:500nm)を測定したところ、平均で0.16nm、最低で0.12nmであった。また、ロッキングカーブの半値幅は、平均で1.2°、最小で1.07°であった。この結晶性は、図5に示したように、直径2インチのSi基板全面で得られている。

【0079】次に、酸素供給前の金属のみの供給量と、

形成されるYSZ膜の結晶性の依存性を調べた。Si単結晶基板（100）面を基板表面として用いた）上にYSZ膜を上記と同様に形成することとし、上記金属供給量（膜厚換算）を、表1に示すようにそれぞれ変化させた。形成されたYSZ膜をXRD（X線回折）およびRHEEDにより調べた結果を表1に示した。

【0080】

【表1】

表 1

| 酸素供給前<br>金属供給量<br>(膜厚換算)<br>(nm) | 結 晶 性           |
|----------------------------------|-----------------|
| 0                                | エピタキシャル         |
| 0.4                              | エピタキシャル         |
| 1.0                              | エピタキシャル         |
| 2.0                              | エピタキシャル         |
| 4.0                              | エピタキシャル         |
| 7.0                              | エピタキシャル+ポリクリスタル |
| 10.0                             | ポリクリスタル         |

【0081】この表1から分かるように、金属供給量を膜厚換算で、5nm以下とした場合、良好にエピタキシャル成長したYSZ膜が得られる。

【0082】実施例2

酸化物薄膜を成長させる単結晶基板として、①その表面が（100）面となるように切断、鏡面研磨したSi単結晶、②その表面が（111）となるように切断、鏡面研磨したSi単結晶ウエハを用いた。鏡面表面は購入後40%フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄を行った。なお、Si基板は、直径2インチの円形基板を用いた。

【0083】真空槽内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダーに上記単結晶基板を固定し、真空蒸着槽を $10^{-6}$ Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面Si酸化物を用いて保護するため、基板を20rpmで回転させ、酸素を基板付近にノズルから25cc/分の割合で導入しつつ、600℃にて加熱した。ここで、基板で表面にSi酸化物膜が熱酸化で形成される。この方法で約1nmのSi酸化物膜を形成した。

【0084】次いで、その後、基板を900℃に加熱し回転させた。回転数は20rpmとした。このとき、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入し、a前記①基板上に金属Zrを蒸発源から蒸発させることにより、Zr金属酸化物の膜厚に換算して5nm供給し、1×1の表面構造を備えるSi表面処理基板を得た。b前記②基板上に金属Zrを蒸発源から蒸発させることにより、Zr金属酸化物の膜厚に換算して5nm供給し、1×1の表

面構造を備えるSi表面処理基板を得た。c前記①基板上に金属ZrとYをY/Zrのモル比で0.22に抑制しつつ蒸発させることにより酸化物膜厚に換算して5nm供給し、1×1の表面構造を備えるSi表面処理基板を得た。これらの表面をRHEEDにより測定した図を図6～8に示す。

【0085】これらはすべて入射方向[110]で測定したものであるが90°回転しても全くおなじパターンであった。すなわち、安定な1×1の表面構造をしたSi表面処理基板が得られていることが確認される。

【0086】さらに、このSi表面処理基板上に、基板温度900℃、回転数は20rpm、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入した状態で金属Zrを蒸発源から供給することにより、膜厚50nmのZrO<sub>2</sub>膜を、前記a、bの処理基板上に得た。また、前記c処理基板上に同様な条件でZrとYを蒸発源から供給することにより、膜厚50nmのYSZ（Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub>）膜を得た。

【0087】得られた3種類の薄膜について測定したX線の結果を図9～11に示す。図にはZrO<sub>2</sub>の（002）ピーク（図9）、YSZ（002）ピーク（図10）が明瞭に観察されている。図10ではZrO<sub>2</sub>の（111）ピークはSi基板のピークと完全に重なっている。ZrO<sub>2</sub>およびYSZの結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した結晶膜が得られていることがわかる。とくにこれらのピークは、それぞれ一つの反射面のみからの反射であり、特にZrO<sub>2</sub>膜においては従来例ではみられない単一配向性の高結晶性の膜であることがわかる。さらにこの反射のロッギングカーブの半値幅はそれぞれ0.7°（実測値）、0.8°（実測値）、0.7°（Si基板を含む実測値）であり配向性に優れることも確認できた。

【0088】さらに、図12～14にこの薄膜のRHEED（Reflection High Energy Electron Diffraction）パターンを示す。電子線の入射方向はSi基板の[110]方向からのものを示した。この結果からわかるように、この構造の薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンであり、従来例でみられたストリークが部分的にスポットに近いパターンとは全く異なる。この完全にストリークであるパターンは、ZrO<sub>2</sub>が結晶性、表面性に優れるものであることを表すものである。またZrO<sub>2</sub>膜およびYSZの抵抗率を測定した結果、YSZにくらべ5倍の高抵抗を示し、絶縁性に優れることが判明した。また、3種類の膜について、それぞれの表面のほぼ全体にわたって10か所、JIS B0610による十点平均粗さRz（基準長さL：500nm）を測定したところ、Si（100）基板上のZrO<sub>2</sub>膜では平均で0.70nm、最大で0.95nm、最小で0.10、Si（111）基板上のZrO<sub>2</sub>膜では平均で0.80nm、最大で1.00nm、最小で0.08、



Si (100) 基板上のYSZ膜では平均で0.75nm、最大で0.80nm、最小で0.12と分子レベルで平坦であった。

【0089】なお、YSZ膜のYをPr、Ce、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er等にかえたところ、上記と同等の結果が得られた。

#### 【0090】

【発明の効果】本発明による製造方法は、ZrO<sub>2</sub>を主成分とする酸化物薄膜をSi単結晶上に不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件で、再現性よく高品質にさらに直径2インチ以上の基板全面の大面积に形成することができるもので、工業的に利用価値の高いものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子デバイス用基板の製造方法に用いられる蒸着装置の1例を示す図である。

【図2】単結晶基板上に得られたYSZ薄膜のX線回折図であって、(a)および(b)は、それぞれ単結晶基板としてSi単結晶(100)面使用)単結晶基板およびSi単結晶(111)面使用)単結晶基板を用いたものである。

【図3】薄膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、図2の(a)に示したYSZ膜の反射高速電子線回折パターンを示すものであり、(a)はSi単結晶基板の[100]方向から電子線を入射した場合、(b)はSi単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合の回折パターンである。

【図4】薄膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、図2の(a)に示したYSZ膜の原子間力顕微鏡による薄膜表面像である。

【図5】実施例のYSZ膜の十点平均粗さR<sub>z</sub>と、ロッキングカーブの半値幅をウエハの直径全体に沿って示したグラフ図である。

【図6】Zr金属と酸素により形成された1×1の表面構造を有する実施例2におけるaのSi基板の表面構造を示す図面代用写真であって、RHEEDパターンを示すものであり、Si単結晶[110]方向から電子線を入射した回折パターンである。

【図7】Zr金属と酸素により形成された1×1の表面構造を有する実施例2におけるbのSi基板の表面構造を示す図面代用写真であって、RHEEDパターンを示

すものであり、Si単結晶[110]方向から電子線を入射した回折パターンである。

【図8】Zr金属とY金属と酸素とにより形成された1×1の表面構造を有する実施例2におけるcのSi基板の表面構造を示す図面代用写真であって、RHEEDパターンを示すものであり、Si単結晶[110]方向から電子線を入射した回折パターンである。

【図9】Si(100)基板上に得られたZrO<sub>2</sub>の膜構造のX線回折図である。

【図10】Si(111)基板上に得られたZrO<sub>2</sub>の膜構造のX線回折図である。

【図11】Si(100)基板上に得られたYSZの膜構造のX線回折図である。

【図12】Si(100)基板上に得られたZrO<sub>2</sub>の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図13】Si(111)基板上に得られたZrO<sub>2</sub>の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

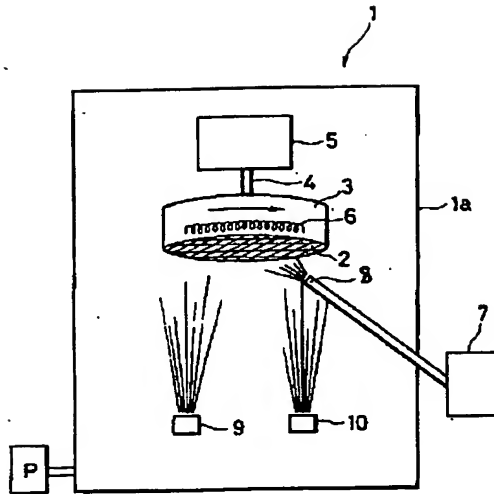
【図14】Si(100)基板上に得られたYSZの結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図15】(a)は、1×1の表面構造のRHEEDパターンを示す模式図であり、(b)は、2×1、1×2、あるいはこれらが混合している場合の表面構造のRHEEDパターンを示す模式図である。

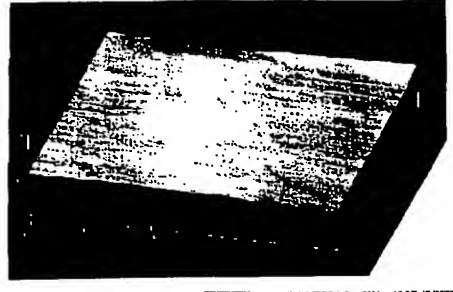
#### 【符号の説明】

- 1 蒸着装置
- 1a 真空槽
- 2 単結晶基板
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給口
- 9 Zr蒸発部
- 10 希土類金属蒸発部

【図1】

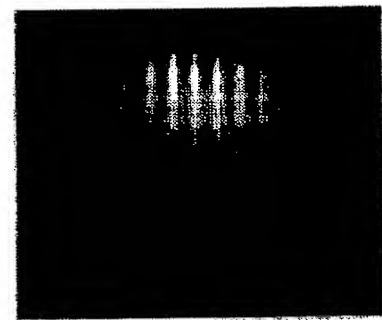


【図4】



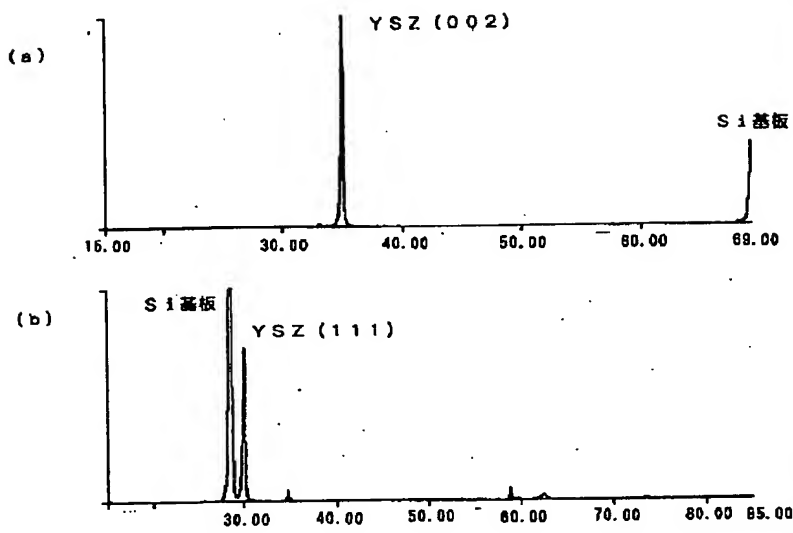
【図6】

顕微鏡写真



写真

【図2】



【図7】

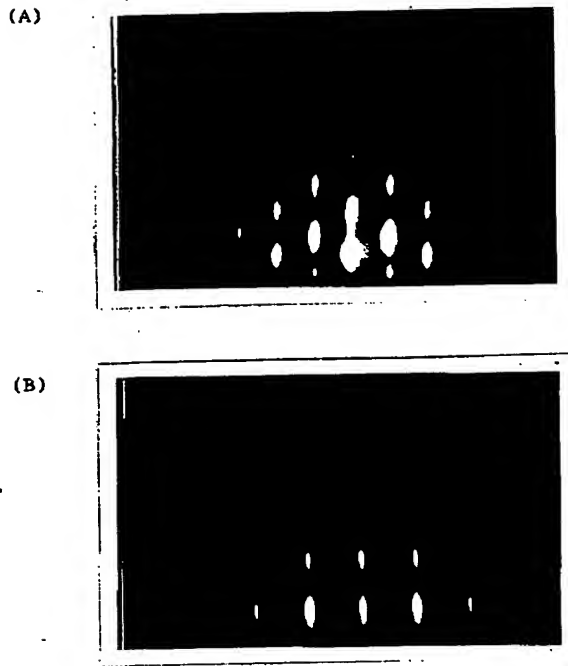
顕微鏡写真



写真

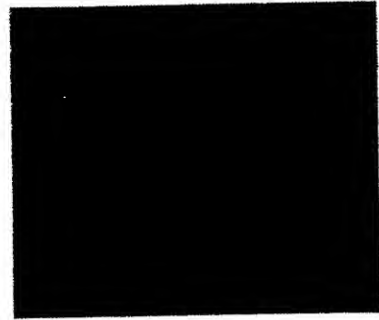


【図3】



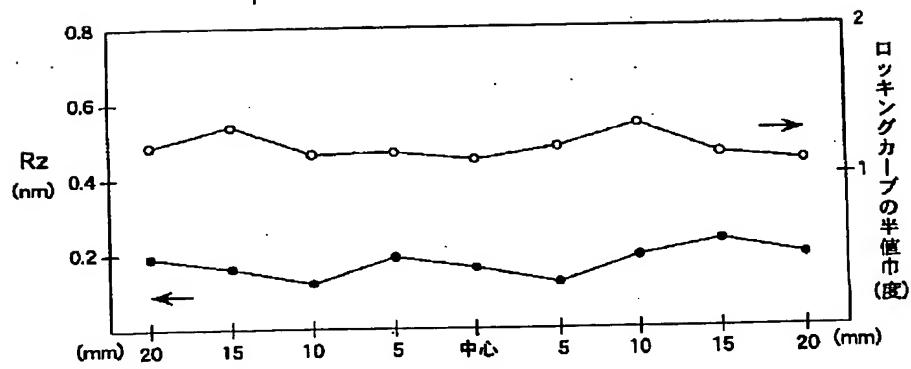
【図8】

随画代用写真

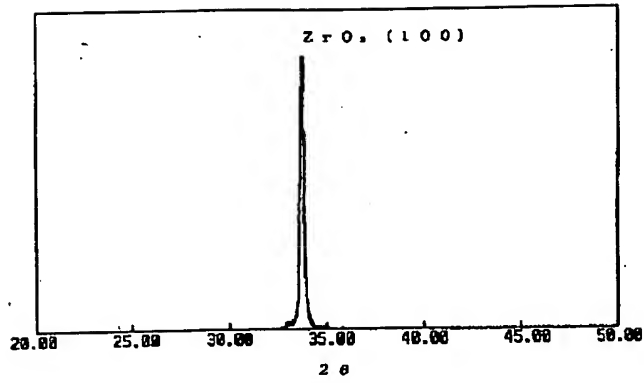


写真

【図5】

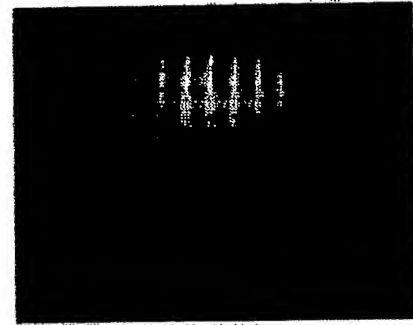


【図9】



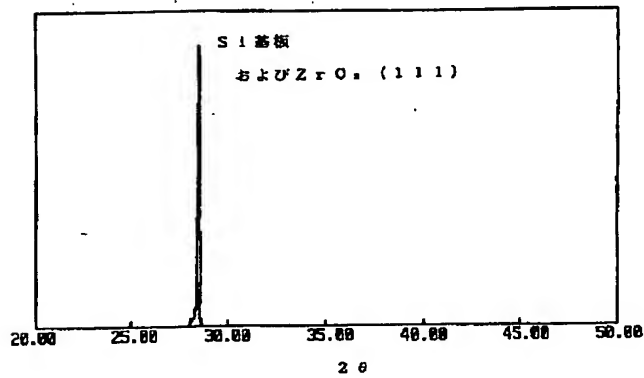
【図12】

図面代用写真



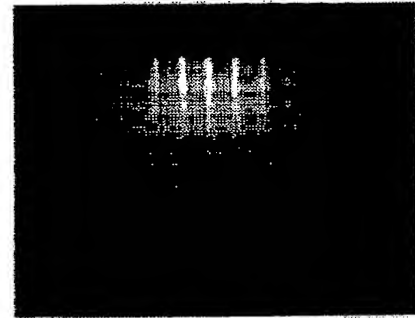
写真

【図10】



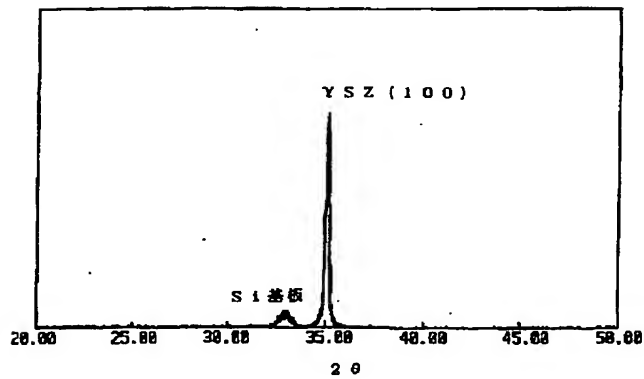
【図13】

図面代用写真



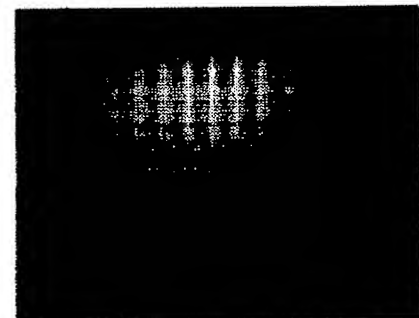
写真

【図11】



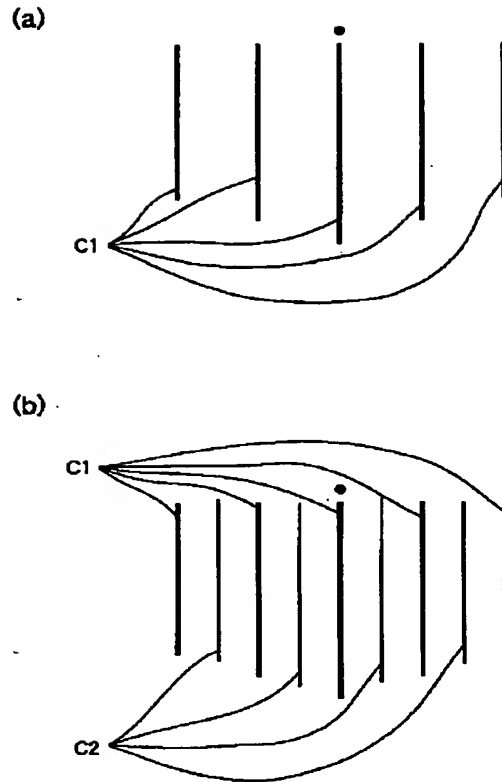
【図14】

図面代用写真



写真

【図15】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年9月14日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si単結晶基板上に形成され、組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。）のエピタキシャル膜であり、その（002）面または（111）面の反射のロックングカーブの半値幅が $1.5^\circ$ 以下で、かつ表面の少なくとも80%が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が0.60nm以下であることを特徴とする酸化物薄膜。

【請求項2】 Siの単結晶基板上に形成された組成 $ZrO_2$ の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜。

【請求項3】 前記単一配向エピタキシャル膜が酸素を除く構成元素のみに換算してZrを93%以上含有する請求項2の酸化物薄膜。

【請求項4】 前記単一配向エピタキシャル膜の（002）面または（111）面の反射のロックングカーブの半値幅が $1.5^\circ$ 以下である請求項2または3の酸化物薄膜。

【請求項5】 前記単一配向エピタキシャル膜は、その表面の少なくとも80%が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が2nm以下である請求項2ないし4のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項6】 前記Si単結晶基板として、その基板表面が、Zr金属と酸素により形成された $1\times 1$ の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる請求項1ないし5のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項7】 前記単結晶基板として、Si単結晶を、その（100）面または（111）面が基板表面となるように用いる請求項1ないし6のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項8】  $10\text{cm}^2$ 以上の面積を有する請求項1ないし7のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれかの酸化物薄膜を基板表面にもつ電子デバイス用基板。

【請求項 10】 Si の単結晶基板上に形成され、組成  $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$  (ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim 0.75$  である。また、 $\delta$  は  $0\sim 0.5$  である。) のエピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空槽内を当初  $1\times 10^{-5}$  Torr 以上の真空にし、この状態で、Si の単結晶基板を所定温度に加熱し、次いで、Zr と、少なくとも 1 種の希土類金属 (Y を含む) の各金属元素とのうち少なくとも Zr を別々の蒸発源から Zr と希土類金属の比を制御しつつ同時に蒸発させて単結晶基板の基板表面に金属を供給し、この金属の供給と同時にしくは所定時間以内遅れて、上記真空槽内に酸化性ガスを導入し、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍の雰囲気圧を  $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-2}$  Torr として、前記単結晶基板の基板表面に、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 11】 前記金属の蒸発による供給からの前記酸化性ガス導入までの所定時間が、前記単結晶基板に形成される金属薄膜の膜厚換算で、5 nm 以下に相当する時間である請求項 10 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 12】 蒸発源からの希土類金属 (Y を含む) / Zr のモル比を 0 から 3 に制御しつつ同時に蒸発させる請求項 10 ないし 11 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 13】 蒸発源からの希土類金属 (Y を含む) / Zr のモル比を 0.25 から 1.0 に制御しつつ同時に蒸発させる請求項 12 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 14】 Si 単結晶基板上に形成された組成  $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$  (ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim 0.75$  である。また、 $\delta$  は  $0\sim 0.5$  である。) の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空層内で、Si 単結晶基板の加熱、真空層内への酸化性ガスの導入、および Zr または Zr と少なくとも 1 種の希土類金属 (Y を含む) の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の基板表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて前記組成の単一配向エピタキシャル膜を形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 15】 前記 Si 単結晶基板として、その基板表面が、Zr または Zr および少なくとも 1 種の希土類金属 (Y を含む) と、酸素とにより形成された  $1\times 1$  の表面構造を有する Si 表面処理基板を用いる請求項 14 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 16】 前記 Si 表面処理基板として、その前記基板表面に  $0.2\sim 10$  nm の Si 酸化物層を形成し、この後、基板温度を  $600\sim 1200^\circ\text{C}$  に設定するとともに、前記真空槽内に酸化性ガスを導入して少なくとも基板近傍の雰囲気圧を  $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}$  Torr とし、この状態で、前記 Si 酸化物層が形成された基板表面に、Zr または Zr と少なくとも 1 種の希土類金属 (Y を含む) とを蒸発により供給して、前処理し

た Si 単結晶基板を用いる請求項 10 ないし 15 のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 17】 前記 Si 酸化物層を形成する際、酸化性ガスを導入した真空槽内で、Si 単結晶基板を  $300\sim 700^\circ\text{C}$  に加熱し、真空槽内の少なくとも基板近傍の雰囲気圧を  $1\times 10^{-4}$  Torr 以上として、Si 酸化物層を形成する請求項 16 の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 18】 前記 Si 単結晶基板として、Si 単結晶を、その (100) 面または (111) 面が基板表面となるように用いる請求項 10 ないし 17 のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 19】 前記 Si 単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、この前記単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る請求項 10 ないし 18 のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 20】 前記 Si 単結晶基板を、基板表面面積が  $10\text{ cm}^2$  以上のものとするとともに、基板内で回転することにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気を前記単結晶基板の全体にわたって供し、この単結晶基板の全基板表面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する請求項 10 ないし 19 のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項 21】 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記 Si 単結晶基板を  $750^\circ\text{C}$  以上に加熱する請求項 10 ないし 20 のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Si 単結晶基板上に形成された  $ZrO_2$  を主成分とするエピタキシャルである酸化物薄膜、それを用いた電子デバイス用基板および上記酸化物薄膜の形成方法に関するものである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 (1) ~ (21) の本発明により達成される。

(1) Si 単結晶基板上に形成され、組成  $Zr_{1-x}R_xO_2-\delta$  (ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim 0.75$  である。また、 $\delta$  は  $0\sim 0.5$  である。) のエピタキシャル膜であり、その (002) 面または (111) 面の反射のロッギングカーブの半値幅が  $1.5^\circ$  以下で、かつ表面の少なくとも 80% が、基準

長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が0.60nm以下であることを特徴とする酸化物薄膜。

(2) Siの単結晶基板上に形成された組成 $ZrO_2$ の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜。

(3) 前記単一配向エピタキシャル膜が酸素を除く構成元素のみに換算してZrを93%以上含有する上記

(2)の酸化物薄膜。

(4) 前記単一配向エピタキシャル膜の(002)面または(111)面の反射のロックングカーブの半値幅が $1.5^\circ$ 以下である上記(2)または(3)の酸化物薄膜。

(5) 前記単一配向エピタキシャル膜は、その表面の少なくとも80%が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ $R_z$ が2nm以下である上記(2)ないし(4)のいずれかの酸化物薄膜。

(6) 前記Si単結晶基板として、その基板表面が、Zr金属と酸素により形成された $1 \times 1$ の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる上記(1)ないし(5)のいずれかの酸化物薄膜。

(7) 前記単結晶基板として、Si単結晶を、その(100)面または(111)面が基板表面となるように用いる上記(1)ないし(6)のいずれかの酸化物薄膜。

(8)  $10\text{cm}^2$ 以上の面積を有する上記(1)ないし(7)のいずれかの酸化物薄膜。

(9) 上記(1)ないし(8)のいずれかの酸化物薄膜を基板表面にもつ電子デバイス用基板。

(10) Siの単結晶基板上に形成され、組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。)のエピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空槽内を当初 $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 以上の真空にし、この状態で、Siの単結晶基板を所定温度に加熱し、次いで、Zrと、少なくとも1種の希土類金属(Yを含む)の各金属元素とのうち少なくともZrを別々の蒸発源からZrと希土類金属の比を制御しつつ同時に蒸発させて単結晶基板の基板表面に金属を供給し、この金属の供給と同時にしくは所定時間以内遅れて、上記真空槽内に酸化性ガスを導入し、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍の雰囲気を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}\text{Torr}$ として、前記単結晶基板の基板表面に、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

(11) 前記金属の蒸発による供給からの前記酸化性ガス導入までの所定時間が、前記単結晶基板に形成される金属薄膜の膜厚換算で、5nm以下に相当する時間である上記(10)の酸化物薄膜の形成方法。

(12) 蒸発源からの希土類金属(Yを含む)/Zrのモル比を0から3に制御しつつ同時に蒸発させる上記

(10)ないし(11)の酸化物薄膜の形成方法。

(13) 蒸発源からの希土類金属(Yを含む)/Zrの

モル比を0.25から1.0に制御しつつ同時に蒸発させる上記(12)の酸化物薄膜の形成方法。

(14) Si単結晶基板上に形成された組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。)の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空層内で、Si単結晶基板の加熱、真空層内への酸化性ガスの導入、およびZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属(Yを含む)の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の基板表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて前記組成の単一配向エピタキシャル膜を形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

(15) 前記Si単結晶基板として、その基板表面が、ZrまたはZrおよび少なくとも1種の希土類金属(Yを含む)と、酸素とにより形成された $1 \times 1$ の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる上記(14)の酸化物薄膜の形成方法。

(16) 前記Si表面処理基板として、その前記基板表面に $0.2 \sim 10\text{nm}$ のSi酸化物層を形成し、この後、基板温度を $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ に設定するとともに、前記真空槽内に酸化性ガスを導入して少なくとも基板近傍の雰囲気を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}\text{Torr}$ とし、この状態で、前記Si酸化物層が形成された基板表面に、ZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属(Yを含む)とを蒸発により供給して、前処理したSi単結晶基板を用いる上記(10)ないし(15)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(17) 前記Si酸化物を形成する際、酸化性ガスを導入した真空槽内で、Si単結晶基板を $300 \sim 700^\circ\text{C}$ に加熱し、真空槽内の少なくとも基板近傍の雰囲気酸素分圧を $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 以上として、Si酸化物層を形成する上記(16)の酸化物薄膜の形成方法。

(18) 前記Si単結晶基板として、Si単結晶を、その(100)面または(111)面が基板表面となるように用いる上記(10)ないし(17)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(19) 前記Si単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、この前記単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る上記(10)ないし(18)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(20) 前記Si単結晶基板を、基板表面面積が $10\text{cm}^2$ 以上のものとするとともに、基板内で回転することにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気を前記単結晶基板の全体にわたって供し、この単結晶基板の全基板表面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する上記(10)ないし(19)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(21) 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記Si単結晶基板を $750^\circ\text{C}$ 以上に加熱する上記(10)ない

し(20)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】ZrまたはZrおよび希土類(Yを含む)

金属の供給量は、その酸化物換算で、0.3~10nm、特に3~7nm程度が好ましい。0.3nm未満では、Si酸化物の還元の効果が発揮できず、10nmを超えると表面に原子レベルの凹凸が発生し易くなり、表面の結晶の配列は、凹凸により、1×1構造でな

くなることもあるためである。なお、上記Si酸化物層の層厚の上限の好ましい値を10nmとした理由は、10nmを超えると、上記のように金属を供給してもSi酸化物層を十分に還元できなくなる可能性がでてくるからである。

【手続補正5】

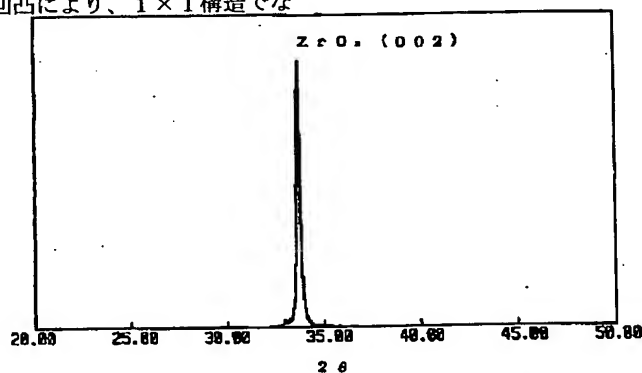
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図9

【補正方法】変更

【補正内容】

【図9】



【手続補正6】

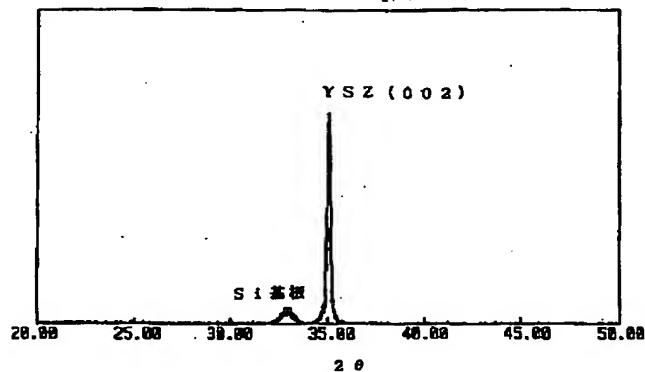
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図11】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 1 区分  
 【発行日】平成 11 年 (1999) 4 月 6 日

【公開番号】特開平 8-109099  
 【公開日】平成 8 年 (1996) 4 月 30 日  
 【年通号数】公開特許公報 8-1091  
 【出願番号】特願平 7-93024  
 【国際特許分類第 6 版】

C30B 29/22

501

23/02

H01L 21/20

21/314

【F I】

C30B 29/22 Z

501 E

23/02

H01L 21/20

21/314 A

【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 9 月 14 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si 単結晶基板上に形成され、組成  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$  である。また、 $\delta$  は  $0\sim0.5$  である。) のエピタキシャル膜であり、その (002) 面または (111) 面の反射のロックングカーブの半値幅が  $1.5^\circ$  以下で、かつ表面の少なくとも 80% が、基準長さ 500 nm での十点平均粗さ  $R_z$  が 0.60 nm 以下であることを特徴とする酸化物薄膜。

【請求項 2】 Si の単結晶基板上に形成された組成  $ZrO_2$  の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜。

【請求項 3】 前記単一配向エピタキシャル膜が酸素を除く構成元素のみに換算して Zr を 93% 以上含有する請求項 2 の酸化物薄膜。

【請求項 4】 前記単一配向エピタキシャル膜の (002) 面または (111) 面の反射のロックングカーブの半値幅が  $1.5^\circ$  以下である請求項 2 または 3 の酸化物薄膜。

【請求項 5】 前記単一配向エピタキシャル膜は、その表面の少なくとも 80% が、基準長さ 500 nm での十点平均粗さ  $R_z$  が 2 nm 以下である請求項 2 ないし 4 のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項 6】 前記 Si 単結晶基板として、その基板表面が、Zr 金属と酸素により形成された  $1\times 1$  の表面構造を有する Si 表面処理基板を用いる請求項 1 ないし 5 のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項 7】 前記単結晶基板として、Si 単結晶を、その (100) 面または (111) 面が基板表面となるように用いる請求項 1 ないし 6 のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項 8】  $10\text{ cm}^2$  以上の面積を有する請求項 1 ないし 7 のいずれかの酸化物薄膜。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 8 のいずれかの酸化物薄膜を基板表面にもつ電子デバイス用基板。

【請求項 10】 Si の単結晶基板上に形成され、組成  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、R は Y を含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$  である。また、 $\delta$  は  $0\sim0.5$  である。) のエピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空槽内を当初  $1\times 10^{-5}\text{ Torr}$  以上の真空にし、この状態で、Si の単結晶基板を所定温度に加熱し、次いで、Zr と、少なくとも 1 種の希土類金属 (Y を含む) の各金属元素とのうち少なくとも Zr を別々の蒸発源から Zr と希土類金属の比を制御しつつ同時に蒸発させて単結晶基板の基板表面に金属を供給し、この金属の供給と同時にしくは所定時間以内遅れて、上記真空槽内に酸化性ガスを導入し、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍の雰囲気  $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-2}\text{ Torr}$  として、前記単結晶基板の基板表面に、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

【請求項11】 前記金属の蒸発による供給からの前記酸化性ガス導入までの所定時間が、前記単結晶基板に形成される金属薄膜の膜厚換算で、5nm以下に相当する時間である請求項10の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項12】 蒸発源からの希土類金属（Yを含む）／Zrのモル比を0から3に制御しつつ同時に蒸発させる請求項10ないし11の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項13】 蒸発源からの希土類金属（Yを含む）／Zrのモル比を0.25から1.0に制御しつつ同時に蒸発させる請求項12の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項14】 Si単結晶基板上に形成された組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。）の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空層内で、Si単結晶基板の加熱、真空層内への酸化性ガスの導入、およびZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属（Yを含む）の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の基板表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて前記組成の単一配向エピタキシャル膜を形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

【請求項15】 前記Si単結晶基板として、その基板表面が、ZrまたはZrおよび少なくとも1種の希土類金属（Yを含む）と、酸素とにより形成された $1\times 1$ の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる請求項14の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項16】 前記Si表面処理基板として、その前記基板表面に $0.2\sim 10\text{nm}$ のSi酸化物層を形成し、この後、基板温度を $600\sim 1200^\circ\text{C}$ に設定するとともに、前記真空槽内に酸化性ガスを導入して少なくとも基板近傍の雰囲気を $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}\text{Torr}$ とし、この状態で、前記Si酸化物層が形成された基板表面に、ZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属（Yを含む）とを蒸発により供給して、前処理したSi単結晶基板を用いる請求項10ないし15のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項17】 前記Si酸化物を形成する際、酸化性ガスを導入した真空槽内で、Si単結晶基板を $300\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱し、真空槽内の少なくとも基板近傍の雰囲気酸素分圧を $1\times 10^{-4}\text{Torr}$ 以上として、Si酸化物層を形成する請求項16の酸化物薄膜の形成方法。

【請求項18】 前記Si単結晶基板として、Si単結晶を、その $(100)$ 面または $(111)$ 面が基板表面となるように用いる請求項10ないし17のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項19】 前記Si単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、この前記単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る請求項10ないし18のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項20】 前記Si単結晶基板を、基板表面面積が $10\text{cm}^2$ 以上のものとするとともに、基板内で回転することにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気を前記単結晶基板の全体にわたって供し、この単結晶基板の全基板表面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する請求項10ないし19のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【請求項21】 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記Si単結晶基板を $750^\circ\text{C}$ 以上に加熱する請求項10ないし20のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Si単結晶基板上に形成された $ZrO_2$ を主成分とするエピタキシャルである酸化物薄膜、それを用いた電子デバイス用基板および上記酸化物薄膜の形成方法に関するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(21)の本発明により達成される。

(1) Si単結晶基板上に形成され、組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 $\delta$ は $0\sim0.5$ である。）のエピタキシャル膜であり、その $(002)$ 面または $(111)$ 面の反射のロッキングカーブの半値幅が $1.5^\circ$ 以下で、かつ表面の少なくとも80%が、基準長さ $500\text{nm}$ での十点平均粗さ $R_z$ が $0.60\text{nm}$ 以下であることを特徴とする酸化物薄膜。

(2) Siの単結晶基板上に形成された組成 $ZrO_2$ の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜。

(3) 前記単一配向エピタキシャル膜が酸素を除く構成元素のみに換算してZrを93%以上含有する上記

(2)の酸化物薄膜。

(4) 前記単一配向エピタキシャル膜の $(002)$ 面または $(111)$ 面の反射のロッキングカーブの半値幅が $1.5^\circ$ 以下である上記(2)または(3)の酸化物薄膜。

(5) 前記単一配向エピタキシャル膜は、その表面の少なくとも80%が、基準長さ $500\text{nm}$ での十点平均粗さ $R_z$ が $2\text{nm}$ 以下である上記(2)ないし(4)のいずれかの酸化物薄膜。

(6) 前記Si単結晶基板として、その基板表面が、Z



r 金属と酸素により形成された $1 \times 1$ の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる上記(1)ないし(5)のいずれかの酸化物薄膜。

(7) 前記単結晶基板として、Si単結晶を、その(100)面または(111)面が基板表面となるように用いる上記(1)ないし(6)のいずれかの酸化物薄膜。

(8)  $10 \text{ cm}^2$ 以上の面積を有する上記(1)ないし(7)のいずれかの酸化物薄膜。

(9) 上記(1)ないし(8)のいずれかの酸化物薄膜を基板表面にもつ電子デバイス用基板。

(10) Siの単結晶基板上に形成され、組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0 \sim 0.75$ である。また、 $\delta$ は $0 \sim 0.5$ である。)のエピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空槽内を当初 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以上の真空にし、この状態で、Siの単結晶基板を所定温度に加熱し、次いで、Zrと、少なくとも1種の希土類金属(Yを含む)の各金属元素とのうち少なくともZrを別々の蒸発源からZrと希土類金属の比を制御しつつ同時に蒸発させて単結晶基板の基板表面に金属を供給し、この金属の供給と同時にしくは所定時間以内遅れて、上記真空槽内に酸化性ガスを導入し、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍の雰囲気をもつ $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として、前記単結晶基板の基板表面に、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

(11) 前記金属の蒸発による供給からの前記酸化性ガス導入までの所定時間が、前記単結晶基板に形成される金属薄膜の膜厚換算で、5 nm以下に相当する時間である上記(10)の酸化物薄膜の形成方法。

(12) 蒸発源からの希土類金属(Yを含む)/Zrのモル比を0から3に制御しつつ同時に蒸発させる上記(10)ないし(11)の酸化物薄膜の形成方法。

(13) 蒸発源からの希土類金属(Yを含む)/Zrのモル比を0.25から1.0に制御しつつ同時に蒸発させる上記(12)の酸化物薄膜の形成方法。

(14) Si単結晶基板上に形成された組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (ここで、RはYを含む希土類金属であり、 $x=0 \sim 0.75$ である。また、 $\delta$ は $0 \sim 0.5$ である。)の単一配向エピタキシャル膜である酸化物薄膜の形成方法であって、真空層内で、Si単結晶基板の加熱、真空層内への酸化性ガスの導入、およびZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属(Yを含む)の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の基板表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させて前記組成の単一配向エピタキシャル膜を形成することを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

(15) 前記Si単結晶基板として、その基板表面が、ZrまたはZrおよび少なくとも1種の希土類金属(Yを含む)と、酸素とにより形成された $1 \times 1$ の表面構造

を有するSi表面処理基板を用いる上記(14)の酸化物薄膜の形成方法。

(16) 前記Si表面処理基板として、その前記基板表面に $0.2 \sim 10 \text{ nm}$ のSi酸化物層を形成し、この後、基板温度を $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ に設定するとともに、前記真空槽内に酸化性ガスを導入して少なくとも基板近傍の雰囲気をもつ $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ とし、この状態で、前記Si酸化物層が形成された基板表面に、ZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属(Yを含む)とを蒸発により供給して、前処理したSi単結晶基板を用いる上記(10)ないし(15)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(17) 前記Si酸化物を形成する際、酸化性ガスを導入した真空槽内で、Si単結晶基板を $300 \sim 700^\circ\text{C}$ に加熱し、真空槽内の少なくとも基板近傍の雰囲気をもつ $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以上として、Si酸化物層を形成する上記(16)の酸化物薄膜の形成方法。

(18) 前記Si単結晶基板として、Si単結晶を、その(100)面または(111)面が基板表面となるように用いる上記(10)ないし(17)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(19) 前記Si単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、この前記単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る上記(10)ないし(18)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(20) 前記Si単結晶基板を、基板表面面積が $10 \text{ cm}^2$ 以上のものとするとともに、基板内で回転することにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気をもつ前記単結晶基板の全体にわたって供し、この単結晶基板の全基板表面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する上記(10)ないし(19)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

(21) 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記Si単結晶基板を $750^\circ\text{C}$ 以上に加熱する上記(10)ないし(20)のいずれかの酸化物薄膜の形成方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】ZrまたはZrおよび希土類(Yを含む)金属の供給量は、その酸化物換算で、 $0.3 \sim 10 \text{ nm}$ 、特に $3 \sim 7 \text{ nm}$ 程度が好ましい。 $0.3 \text{ nm}$ 未満では、Si酸化物の還元の効果十分に発揮できず、 $10 \text{ nm}$ を超えると表面に原子レベルの凹凸が発生し易くなり、表面の結晶の配列は、凹凸により、 $1 \times 1$ 構造でなくなることがあるためである。なお、上記Si酸化物層の層厚の上限の好ましい値を $10 \text{ nm}$ とした理由は、 $10 \text{ nm}$ を超えると、上記のように金属を供給してもSi酸化物層を十分に還元できなくなる可能性がでてくるか

(4)

特開平 8-109099 (補正)

らである。

【手続補正 5】

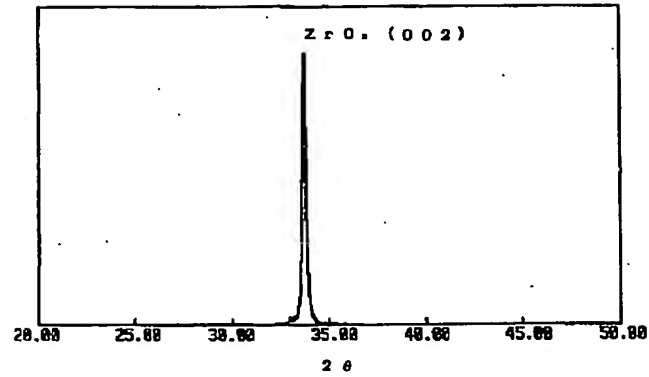
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 9】



【手続補正 6】

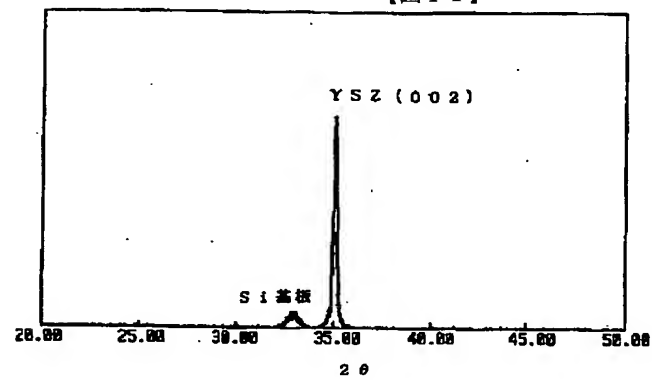
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 11】



【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 9 月 3 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3

【補正方法】変更

【補正内容】

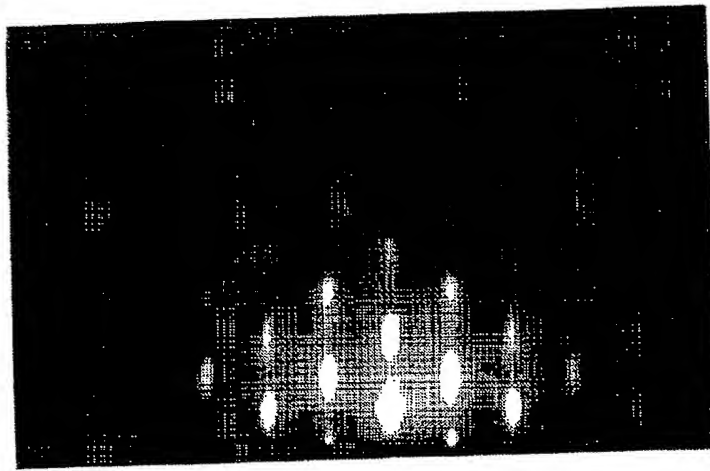
【図 3】

(5)

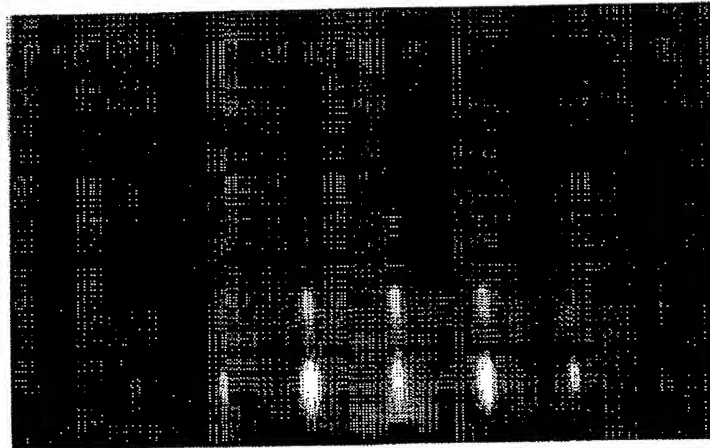
特開平8-109099 (補正)

図面代用写真

(A)



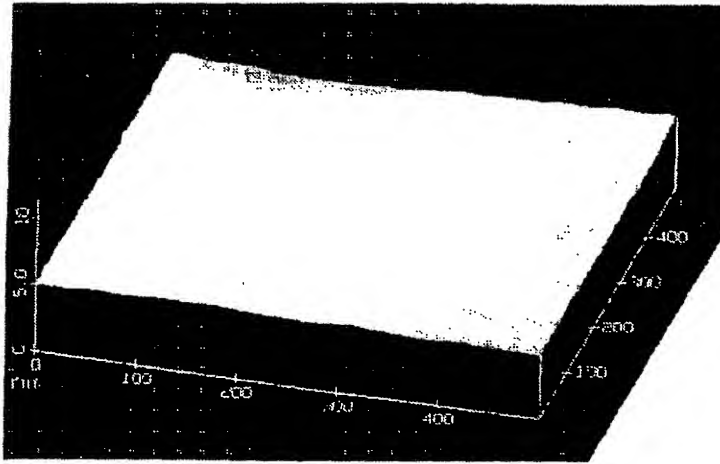
(B)



【手続補正2】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図4】

図面代用写真



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

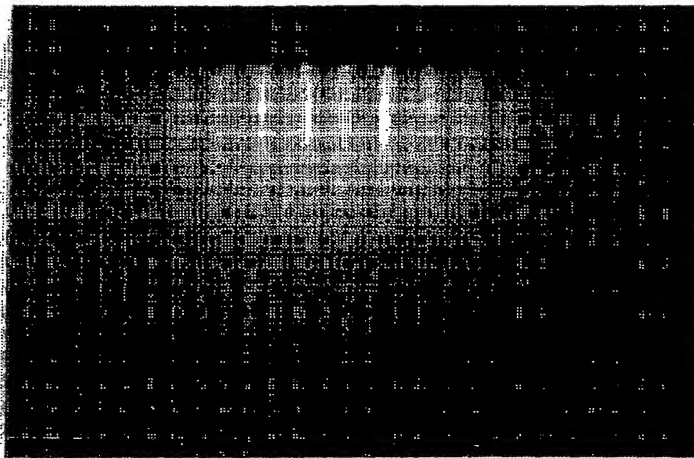
【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】

図面代用写真



【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更

【補正内容】

【図7】

図面代用写真



【手続補正5】

【補正対象書類名】図面

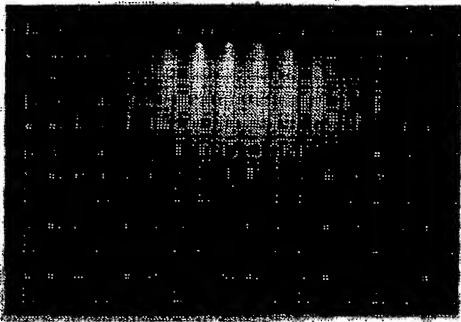
【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】

図面代用写真



【手続補正6】

【補正対象書類名】図面

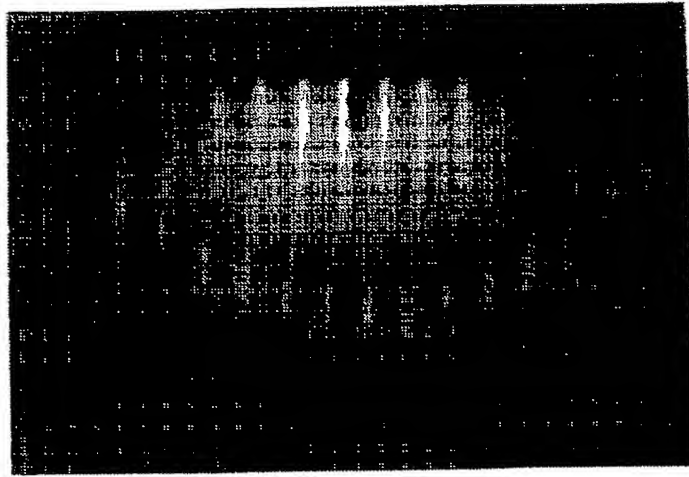
【補正対象項目名】図12

【補正方法】変更

【補正内容】

【図12】

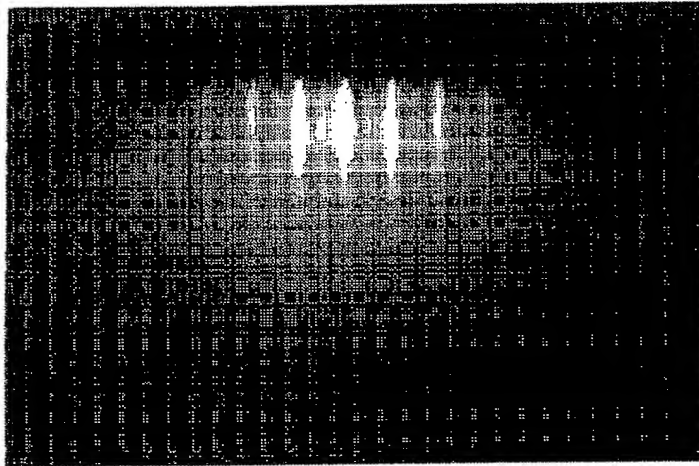
## 図面代用写真



【手続補正7】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図13

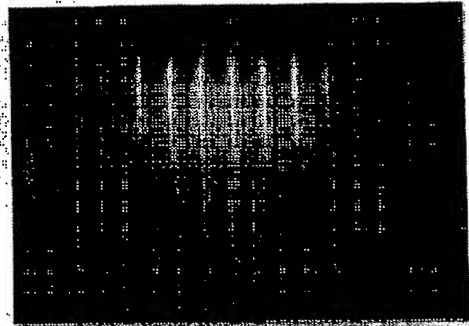
【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図13】

## 図面代用写真



【手続補正8】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図14  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図14】

## 図面代用写真



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is formed on Si single crystal substrate, and is composition  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (here, R is the rare earth metal containing Y, and is  $x=0-0.75$ ). Moreover,  $\delta$  is 0-0.5. It is an epitaxial film; and the half-value width of the rocking curve of reflection of the (002) field or (111) a field is 1.5 degrees or less, and at least 80% of a front face is the ten-point average of roughness height  $R_z$  with a criteria length of 500nm. Oxide thin film characterized by being 0.60nm or less.

[Claim 2] Composition  $ZrO_2$  formed on the single crystal substrate of Si Oxide thin film which is a single orientation epitaxial film.

[Claim 3] The oxide thin film of the claim 2 in which the aforementioned single orientation epitaxial film converts only into the composition element except oxygen, and contains Zr 93% or more.

[Claim 4] The oxide thin film of the claims 2 or 3 whose half-value width of the rocking curve of reflection of the field (002) of the aforementioned single orientation epitaxial film or (111) a field is 1.5 degrees or less.

[Claim 5] For the aforementioned single orientation epitaxial film, at least 80% of the front face is the claim 2 whose ten-point average of roughness height  $R_z$  with a criteria length of 500nm is 2nm or less, or one oxide thin film of 4.

[Claim 6] The claim 1 using Si surface treatment substrate in which the substrate front face has the surface structure of 1x1 formed of Zr metal and oxygen as the aforementioned Si single crystal substrate, or one oxide thin film of 5.

[Claim 7] The claim 1 which uses Si single crystal as the aforementioned single crystal substrate so that the (100) field or (111) field may turn into a substrate front face, or one oxide thin film of 6.

[Claim 8] 10cm<sup>2</sup> The claim 1 which has the above area, or one oxide thin film of 7.

[Claim 9] The substrate for electron devices which has a claim 1 or one oxide thin film of 8 in a substrate front face.

[Claim 10] It is formed on the single crystal substrate of Si, and is composition  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (here, R is the rare earth metal containing Y, and is  $x=0-0.75$ ). Among each metallic element characterized by providing the following, at least, evaporate Zr simultaneously, controlling the ratio of Zr and the rare earth metal from a separate evaporation source, and a metal is supplied to the substrate front face of a single crystal substrate. It is behind in simultaneous with supply of this metal, or a predetermined time with, and introduce a oxidizing gas in the above-mentioned vacuum tub, and even if few [ in a vacuum tub ], atmosphere near the single crystal substrate is set to  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-2}$  Torr. The formation method of the oxide thin film characterized by growing an oxide thin film epitaxially into the substrate front face of the aforementioned single crystal substrate, and forming in it. Moreover,  $\delta$  is 0-0.5. The single crystal substrate of Si is heated to predetermined temperature, and, subsequently it is Zr. At least one sort of rare earth metal (Y.)

[Claim 11] The formation method of the oxide thin film of the claim 10 which is the time when the predetermined time to the aforementioned oxidizing gas introduction from supply by evaporation of the aforementioned metal is equivalent to 5nm or less by thickness conversion of the metal thin film formed

in the aforementioned single crystal substrate.

[Claim 12] The formation method of the claim 10 evaporated simultaneously, controlling the mole ratio of the rare earth metal (Y is included)/Zr from an evaporation source from 0 to 3, or the oxide thin film of 11.

[Claim 13] The formation method of the oxide thin film of the claim 12 evaporated simultaneously, controlling the mole ratio of the rare earth metal (Y is included)/Zr from an evaporation source from 0.25 to 1.0.

[Claim 14] Composition  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  formed on Si single crystal substrate (here, R is the rare earth metal containing Y, and is  $x=0-0.75$ .) Moreover,  $\delta$  is 0-0.5. The formation method of the oxide thin film characterized by performing supply by heating of Si single crystal substrate, introduction of the oxidizing gas into a vacuum layer, and the evaporation to the single crystal substrate front face of Zr or Zr, and at least one sort of rare earth metal (Y is included), growing the aforementioned oxide thin film epitaxially into the substrate front face of the aforementioned single crystal substrate, and forming the single orientation epitaxial film of the aforementioned composition.

[Claim 15] The formation method of the oxide thin film of a claim 14 using Si surface treatment substrate in which the substrate front face has the surface structure of 1x1 formed of Zr or Zr and at least one sort of rare earth metal (Y is included), and oxygen as the aforementioned Si single crystal substrate.

[Claim 16] While heating the aforementioned Si single crystal substrate at 300-700 degrees C within a vacuum tub, the aforementioned Si surface treatment machine introduce a oxidizing gas in the aforementioned vacuum tub, and the oxygen tension of the atmosphere near the substrate is set to  $1 \times 10^{-4}$  to 4 or more Torrs at least. While forming 0.2-10nm Si oxide layer in the aforementioned substrate front face and setting substrate temperature as 600-1200 degrees C after this A oxidizing gas is introduced in the aforementioned vacuum tub, and atmosphere near the substrate is set to  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-1}$  Torr at least. in this state The formation method of the oxide thin film of the claim 15 which supplies Zr or Zr, and at least one sort of rare earth metals (Y is included) to the substrate front face in which the aforementioned Si oxide layer was formed by evaporation, and is made into the surface structure of 1x1 in the substrate front face of the aforementioned Si single crystal substrate.

[Claim 17] The formation method of the claim 10 which uses Si single crystal as the aforementioned Si single crystal substrate so that the (100) field or (111) field may turn into a substrate front face, or one oxide thin film of 16.

[Claim 18] The formation method of the claim 10 from which a oxidizing gas is injected from the near on the front face of the aforementioned Si single crystal substrate, and atmosphere where a oxidizing gas partial pressure is higher than other portions is made only near [ this / aforementioned ] the single crystal substrate, or one oxide thin film of 17.

[Claim 19] Substrate surface area is the aforementioned Si single crystal substrate 10cm<sup>2</sup> The formation method of the claim 10 which offers the aforementioned oxidizing gas quantity partial pressure atmosphere over the aforementioned whole single crystal substrate, and forms a uniform oxide thin film substantially over all the substrate front faces of this single crystal substrate by rotating within a substrate while considering as the above thing, or one oxide thin film of 18.

[Claim 20] The formation method of the claim 10 which heats the aforementioned Si single crystal substrate at 750 degrees C or more in case the aforementioned epitaxial film is formed, or one oxide thin film of 19.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is ZrO<sub>2</sub> formed on Si single crystal substrate. It is related with the formation method of the substrate for child devices using the epitaxial oxide thin film and it which are made into a principal component, and the above-mentioned oxide thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electron device which formed the superconductivity film or the dielectric film on Si substrate which is a semiconducting-crystal substrate, and was integrated is devised. By combining a semiconductor, a superconductor, or a dielectric, the dielectric separation LSI by still higher LSI and SOI technology, a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, optical-switch OEIC (opto-electronic integrated circuit : opto-electronic integrated circuits), etc. of a degree of integration are made as an experiment in the combination of a semiconductor and a superconductor with semiconductors, such as SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, and the superconductivity wiring LSI, and the dielectric.

[0003] In the semiconductor device using these superconductors material or dielectric materials, in order to secure the optimal device property and its repeatability, it is required to use a single crystal as superconductor material and dielectric materials. In the polycrystalline substance, it is difficult to obtain a good device property because of the disturbance of the physical quantity by the grain boundary. This is the same also about a thin film material, and the superconductivity near the most perfect possible single crystal or a dielectric epitaxial film is desired.

[0004] The crystal structure of the main oxides superconductors and ferroelectrics which are applicatively worthy has taken the perovskite structure. Now, it is impossible for epitaxial growth of a perovskite type oxide to be greatly dependent on the material and crystal orientation of a substrate, and to grow a perovskite type oxide epitaxially directly to up to Si substrate. Then, it is Appl.Phys.Lett., Vol.54, No.8, p.754-p.756 (1989), and Japanese that you prepare the buffer layer which grew epitaxially to Si, and a perovskite type oxide makes it grow epitaxially on it. Journal of Applied It is stated to Physics, Vol.27, No.4, L634-635 (1988), and JP,2-82585,A.

[0005] Especially, it is ZrO<sub>2</sub>. Since Si crystal and grid adjustment of a substrate are good and grid adjustment with a perovskite crystal is also further excellent, it is ZrO<sub>2</sub> on Si substrate as buffer material of early to Si substrate, and a perovskite crystal film. The epitaxial film attracts attention.

[0006] furthermore, ZrO<sub>2</sub> high chemistry stability, insulation, a latus band gap (about 5eV), and a large dielectric constant (about 20) are provided, and epitaxial [ on Si ] for this reason -- ZrO<sub>2</sub> A film can be used as a capacitor not only the aforementioned buffer layer but for a SOI device and DRAM.

[0007] The former and ZrO<sub>2</sub> Various methods and composition have been considered about manufacture of an epitaxial film. For example, in Appl.Phys.Lett., Vol.53, No.16, and p.1506-08 (1988) (the 1st conventional example is called hereafter), it is ZrO<sub>2</sub>. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> It is said using the added YSZ (Yttria-stabilized zirconia) oxide target that the epitaxial film of YSZ is obtained on Si (100) substrate by the ion beam spatter method. Moreover, the above Japanese Journal of Applied It is said on Si (100)

substrate Physics, Vol.27, No.8, and L1404-05 (1988) (the 2nd conventional example is called hereafter) from the vacuum deposition which evaporates a YSZ pellet by the electron ray gun within the vacuum tub which introduced oxygen that the epitaxial film of YSZ is obtained. Furthermore, it is stated on Si (100) substrate by the laser ablation method for having used the YSZ target Appl.Phys.Lett., Vol.57, No.11, and p.1137-39 (1990) (the 3rd conventional example is called hereafter) that the epitaxial film of YSZ is obtained. Furthermore, it is stated on Si (100) substrate again ThinSolid Films, 299, and 17-23 (1993) (the 4th conventional example is called hereafter) by the reactant magnetron sputtering method using the target which carried Y pieces on Metal Zr that the epitaxial film of YSZ is obtained.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, although a YSZ film is used mainly as a buffer film for growing a functional film epitaxially, in order to obtain a quality functional film, it needs for the crystallinity of a buffer film besides matching of the lattice constant of a buffer film and the lattice constant of a functional film and front-face nature to be good. The pattern of the half-value width of the rocking curve of the reflective peak in XRD (X diffraction) and the image by the reflective high-speed electron diffraction (RHEED may be called below Reflection High Energy Electron Diffraction-) can investigate the crystallinity of a buffer film. Moreover, front-face nature can be investigated by the surface roughness (ten-point average of roughness height) measured with the streak nature of a RHEED image, and the force electron microscope between atoms (AFM may be called hereafter).

[0009] However, when using the above-mentioned conventional method industrially, the following problems arise. Since the sputtering yields of Zr and Y differ like the 1st conventional example when a YSZ target is used by the sputtering method, if it goes using a new target, aging will be produced in the Zr/Y composition on the front face of a target. Moreover, although the RHEED image of the YSZ film obtained in the 1st conventional example is a streak, it is not so sharp. In addition, although analysis about the rocking curve or other front-face nature of a reflective (002) peak of a YSZ film crystal is not performed at all, it is thought that these are not good.

[0010] Like the 2nd conventional example, also by vacuum evaporation, a YSZ pellet can irradiate an electron ray, and becomes an elevated temperature (about 2000 degrees C or more) in a vacuum, decomposition of Zr, Y, and O takes place, and aging is produced in composition of a pellet. If composition of Zr/Y differs, crystallinity will also change with about [ that the lattice constant of a YSZ crystal mainly changes ], and composition of Zr, Y, and O. Moreover, the RHEED image of the obtained YSZ film serves as a spot, and front-face nature shows the bad thing. In addition, although analysis about a rocking curve or other front-face nature is not performed at all, it is thought that these are not good.

[0011] Like the 3rd conventional example, in the laser ablation method, although there is almost no composition aging on the front face of a target, YSZ cannot be formed with a sufficient distribution to Si wafer of a large area (more than 10cm<sup>2</sup>). This is because the field in which the discharge direction of the quality of a target emission by laser is restricted, and YSZ is formed uniformly is a part in Si substrate. Also in other material, this phenomenon is seen by the laser ablation method. Moreover, the oxide target and pellet which are generally a sintered compact are unsuitable, in order to high-grade-be hard toize and to manufacture a YSZ epitaxial film with high purity. Moreover, although it is said that that in which the surface roughness which the half-value width of the rocking curve of the obtained YSZ film excels [ surface roughness ] in 0.71 degrees, and was measured by AFM was also excellent with about 1nm is obtained, the particle partially regarded as a sludge by the surface image by AFM is observed, and there is 2nm or more of irregularity of this portion. This particle is considered for a big cluster to adhere to a film, in order to often see on the film produced using laser ablation and to evaporate a target by big energy laser. In addition, other properties, such as RHEED, are not described.

[0012] By the spatter using the metal target, the above-mentioned composition change is Ar and O<sub>2</sub> whose a thin film front face is spatter gas although it is few like the 4th conventional example. It is exposed to plasma and there is a problem that crystallinity is confused. Moreover, the RHEED image of the obtained YSZ film is not sharp, either, and rocking curve half-value width is also inferior in it with

1.6 degrees. In addition, other properties of the obtained YSZ film are not described at all.

[0013] moreover, Appl.Phys. -- 58 (6) and 15 September 1985 the 2407th page and Appl.Phys. -- 63 (2) and 15 January 1988 to the 581st page etc., "ZrO<sub>2</sub> can grow epitaxially on" Si single crystal substrate -- things are reported As for the crystal, it is said that not a single orientation film but other crystal faces are contained. Usually, ZrO<sub>2</sub> of bulk becomes monoclinic system from a tetragonal phase and near 1000 degree C at a room temperature a cubic and near 2500 degrees C to 1000 degree C above 2500 degrees C. Generally in an epitaxial thin film, the high cubic of symmetric property is easy to be obtained. This is because the equivalent crystal face exists mostly compared with a tetragonal phase and monoclinic system in a cubic. Since the crystal face which is not more equivalent than a cubic material exists mostly, the different crystal face tends to mix a tetragonal phase and a monoclinic system material besides the orientation side which it is going to acquire. Therefore, ZrO<sub>2</sub> Since a case is also the material of monoclinic system [ a room temperature ], the epitaxial film of single orientation is not obtained until now.

[0014] Aforementioned Appl.Phys.58(6), 15 September In the 2407th page of 1985, it is ZrO<sub>2</sub>. ZrO<sub>2</sub> of the monoclinic system [ temperature / membrane formation ] in 800 degrees C or less A film is obtained and it is ZrO<sub>2</sub> of a tetragonal phase at 800 degrees C. It is said that a film is obtained. these ZrO(s)<sub>2</sub> a film -- setting -- ZrO<sub>2</sub> except for an orientation (002) side -- (111) -- in or (11-1) (200), that the crystal face exists shows -- having -- ZrO<sub>2</sub> The single orientation film is not obtained. Moreover, it is ZrO<sub>2</sub> until now. There is no example of a report that the single orientation film was obtained. Moreover, membranous reflective high-speed electron diffraction (RHEED may be called below Reflection High Energy Electron Diffraction-) ZrO<sub>2</sub> to depend It is described by evaluation of a film crystal front face that a RHEED image is a spot, and it is thought by it that big irregularity exists in the front face. Thus, ZrO<sub>2</sub> The film with good crystallinity of an epitaxial film and front-face nature is not obtained until now. Furthermore, ZrO<sub>2</sub> Although production evaluation of the semiconductor device using the film is not carried out until now, when it is not single orientation, an interface with the electrode or semiconductor which a grain boundary is formed in the interface of different orientation sides, and is formed on it when front-face nature is bad is confused as mentioned above. Therefore, it is difficult for an insulating fall, aggravation of an interface property, etc. to arise and to obtain a good device property because of the disturbance of the physical quantity in a grain boundary and an interface.

[0015] Like the above conventional example, when either of the streak nature in the rocking curve half-value width of the YSZ film as a buffer layer, surface roughness, and a RHEED image is not good, either, the functional film which grew epitaxially with high quality on it cannot be obtained.

[0016] Then, this invention is ZrO<sub>2</sub> with good crystallinity and front-face nature. It aims at offering the formation method of the epitaxial oxide thin film made into a principal component, the substrate for electron devices equipped with this oxide thin film, and the above-mentioned oxide thin film.

<DP N=0005> [0017]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (20).

(1) It is formed on Si single crystal substrate, and is composition Zr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (here, R is the rare earth metal containing Y, and is x=0-0.75.). Moreover, δ is 0-0.5. It is an epitaxial film, and the half-value width of the rocking curve of reflection of the (002) field or (111) a field is 1.5 degrees or less, and at least 80% of a front face is the ten-point average of roughness height R<sub>z</sub> with a criteria length of 500nm. Oxide thin film characterized by being 0.60nm or less.

(2) Composition ZrO<sub>2</sub> formed on the single crystal substrate of Si Oxide thin film which is a single orientation epitaxial film.

(3) The oxide thin film of the above (2) in which the aforementioned single orientation epitaxial film converts only into the composition element except oxygen, and contains Zr 93% or more.

(4) The above (2) or (3) oxide thin films whose half-value width of the rocking curve of reflection of the field (002) of the aforementioned single orientation epitaxial film or (111) a field is 1.5 degrees or less.

(5) For the aforementioned single orientation epitaxial film, at least 80% of the front face is the above (2) whose ten-point average of roughness height R<sub>z</sub> with a criteria length of 500nm is 2nm or less, or

one oxide thin film of (4).

(6) The above (1) using Si surface treatment substrate in which the substrate front face has the surface structure of  $1 \times 1$  formed of Zr metal and oxygen as the aforementioned Si single crystal substrate, or one oxide thin film of (5).

(7) The above (1) which uses Si single crystal as the aforementioned single crystal substrate so that the (100) field or (111) field may turn into a substrate front face, or one oxide thin film of (6).

(8) Ten cm<sup>2</sup> The above (1) which has the above area, or one oxide thin film of (7).

(9) The substrate for electron devices which has the above (1) or one oxide thin film of (8) in a substrate front face.

(10) It is formed on the single crystal substrate of Si, and is composition  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (here, R is the rare earth metal containing Y, and is  $x=0-0.75$ ). moreover,  $\delta$  is 0-0.5 Heat the single crystal substrate of Si to predetermined temperature, and subsequently, among Zr and each metallic element of at least one sort of rare earth metal (Y is included), evaporate Zr simultaneously, controlling the ratio of Zr and the rare earth metal from a separate evaporation source, and a metal is supplied to the substrate front face of a single crystal substrate at least. It is behind in simultaneous with supply of this metal, or a predetermined time with, and introduce a oxidizing gas in the above-mentioned vacuum tub, and even if few [ in a vacuum tub ], atmosphere near the single crystal substrate is set to  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-2}$  Torr. The formation method of the oxide thin film characterized by growing an oxide thin film epitaxially into the substrate front face of the aforementioned single crystal substrate, and forming in it.

(11) The formation method of the oxide thin film the above (10) which is the time when the predetermined time to the aforementioned oxidizing gas introduction from supply by evaporation of the aforementioned metal is equivalent to 5nm or less by thickness conversion of the metal thin film formed in the aforementioned single crystal substrate.

(12) The above (10) evaporated simultaneously, controlling the mole ratio of the rare earth metal (Y is included)/Zr from an evaporation source from 0 to 3, or the formation method of the oxide thin film of (11).

(13) The formation method of the oxide thin film the above (12) evaporated simultaneously, controlling the mole ratio of the rare earth metal (Y is included)/Zr from an evaporation source from 0.25 to 1.0.

(14) Composition  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  formed on Si single crystal substrate (here, R is the rare earth metal containing Y, and is  $x=0-0.75$ .) moreover,  $\delta$  is 0-0.5 Supply by heating of Si single crystal substrate, introduction of the oxidizing gas into a vacuum layer, and the evaporation to the single crystal substrate front face of Zr or Zr, and at least one sort of rare earth metal (Y is included) is performed. The formation method of the oxide thin film characterized by growing the aforementioned oxide thin film epitaxially into the substrate front face of the aforementioned single crystal substrate, and forming the single orientation epitaxial film of the aforementioned composition in it.

(15) The formation method of the oxide thin film the above (14) using Si surface treatment substrate in which the substrate front face has the surface structure of  $1 \times 1$  formed of Zr or Zr and at least one sort of rare earth metal (Y is included), and oxygen as the aforementioned Si single crystal substrate.

(16) While heating the aforementioned Si single crystal substrate at 300-700 degrees C within a vacuum tub, the aforementioned Si surface treatment machine Introduce a oxidizing gas in the aforementioned vacuum tub, and the oxygen tension of the atmosphere near the substrate is set to  $1 \times 10^{-4}$  to 4 or more Torrs at least. While forming 0.2-10nm Si oxide layer in the aforementioned substrate front face and setting substrate temperature as 600-1200 degrees C after this A oxidizing gas is introduced in the aforementioned vacuum tub, and atmosphere near the substrate is set to  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-1}$  Torr at least. in this state The formation method of the oxide thin film the above (15) which supplies Zr or Zr, and at least one sort of rare earth metal (Y is included) to the substrate front face in which the aforementioned Si oxide layer was formed by evaporation, and is made into the surface structure of  $1 \times 1$  in the substrate front face of the aforementioned Si single crystal substrate.

(17) The above (10) which uses Si single crystal as the aforementioned Si single crystal substrate so that the (100) field or (111) field may turn into a substrate front face, or the formation method of one oxide thin film of (16).

(18) The above (10) from which a oxidizing gas is injected from the near on the front face of the aforementioned Si single crystal substrate, and atmosphere where a oxidizing gas partial pressure is higher than other portions is made only near [ this / aforementioned ] the single crystal substrate, or the formation method of one oxide thin film of (17).

(19) Substrate surface area is the aforementioned Si single crystal substrate 10cm<sup>2</sup> The above (10) which offers the aforementioned oxidizing gas quantity partial pressure atmosphere over the aforementioned whole single crystal substrate, and forms a uniform oxide thin film substantially over all the substrate front faces of this single crystal substrate by rotating within a substrate while considering as the above thing, or the formation method of one oxide thin film of (18).

(20) The above (10) which heats the aforementioned Si single crystal substrate at 750 degrees C or more in case the aforementioned epitaxial film is formed, or the formation method of one oxide thin film of (19).

[0018]

[Function and Effect of the Invention] The oxide thin film of this invention is composition  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (it is here) formed in Si single crystal substrate front face. the rare earth metal in which R contains Y -- it is --  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  --  $x=0$  to  $0.75$  and the oxide thin film which is an epitaxial film of being  $x=0.20-0.50$  still more preferably preferably It is the ten-point average of roughness height  $R_z$   $0.60nm$  or less at the half-value width and a criteria length of  $500nm$  of a rocking curve of  $1.50$  degrees or less. It has and is composition  $ZrO_2$ . Since the crystal which constitutes an epitaxial film is single orientation When using this oxide thin film as a buffer film and forming a functional film on it, the quality functional film which grew epitaxially good can be obtained.

[0019] Moreover, when rotating a single crystal substrate in the field especially, it is  $2\ 10cm$ . An oxide thin film uniform at the above large area and quality can be obtained.

[0020] In addition, a perovskite type oxide ( $BaTiO_3$ ) single crystal film is formed by vapor codeposition on a single crystal oxide substrate, and the technology using controlling a composition ratio, heightening the pressure of oxygen only near the substrate, and a substrate with the specific orientation side is indicated by JP,2-258700,A in this membrane formation using the separate evaporation source.

However, the technology indicated by JP,2-258700,A is  $Y_2O_3$ . Content  $ZrO_2$  The object did not carry out a single crystal film, but since it is moreover the technology of generation of the oxide film to an oxide substrate top, the oxidizing gas (oxygen gas) has been introduced during the membrane formation preparation which is the heating process of a substrate. On the other hand, in this invention, since it is the technology which forms an oxide film on a non-oxide substrate, when a oxidizing gas (oxygen gas) is introduced during membrane formation preparation, the substrate front face of Si single crystal substrate will oxidize, an oxide thin film (for example,  $SiO_2$ ) will be formed, and a substrate front face will deteriorate like the technology of JP,2-258700,A. on the other hand, in this invention, Zr is evaporated at least among Zr and the rare earth metal (Y is included) in the state where a oxidizing gas is not introduced during membrane formation preparation, and a metal is first supplied to a substrate front face, and simultaneous after this -- or it delays a little, a oxidizing gas is introduced, and an oxide film is formed on the above-mentioned substrate front face Moreover, by the 2nd method of this invention, the conventional trouble in JP,2-258700,A is solved using the method of processing Si front face. There is no publication in above-mentioned JP,2-258700,A about such a characteristic process. Furthermore, the technology indicated by above-mentioned JP,2-258700,A is  $2\ 10cm$ . The substrate which has the above large surface area is not targeted at all, but there is nothing even suggestion. There is only actually an example of 2 (about  $15 \times 15mm^2$ ) also in JP,2-258700,A a substrate area of  $2.25cm^2$ . It is substrate area  $10cm^2$  by rotating a substrate in a substrate side in this invention 2 The above is made possible.

[0021]

[Elements of the Invention] the oxide thin film of this invention is an epitaxial film of composition  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  (the rare earth metal in which it is here and R contains Y -- it is --  $x=0-0.75$  -- it is  $0.2-0.50$  preferably) formed in Si single crystal substrate front face

[0022] As for  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ , in this oxide epitaxial film crystallinity, generally depending on the

range of  $x$ ,  $x$  becomes the crystal of a tetragonal phase in less than 0.2 small field. It becomes a cubic more than by it. In order to use this oxide thin film as a buffer layer, it is desirable to have crystallinity single as mentioned above. Especially a cubic has the high opposite nature of a crystal, and it is superior to a tetragonal phase as a buffer layer. As for this, the crystal on the front face of a buffer layer is considered because the crystallinity of the functional film formed on it becomes high since the direction of a cubic has arranged regularly from a tetragonal phase.

[0023] On the other hand, in the field in which  $x$  exceeds 0.75, although it is a cubic, fields other than the crystal face made into the purpose mix. For example, if it is going to obtain the epitaxial film (100) of  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ , the crystal of (111) will mix in this range.

[0024] Namely, as for  $x$ , in  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ , zero to 0.75 and the epitaxial film which was preferably excellent in 0.2-0.50 as a buffer layer are obtained from the range which can do a tetragonal phase and a cubic, and the range from which the crystal face made into the purpose is obtained.

[0025] The kind is chosen in order for the rare earth metal to make the lattice constant of the functional film formed on an oxide thin film, and the lattice constant of this oxide thin film match preferably. For example, the  $Zr_{0.7}R_{0.3}O_{2-\delta}$  lattice constant using Y as rare earth metal was 0.515nm. This value can be changed with the value of  $x$ . On this film, when 45 degrees rotates to the grid of a  $Zr_{0.7}R_{0.3}O_{2-\delta}$  film front face, a grid can be matched and can adjust the below-mentioned YBCO film (lattice constant of 0.386nm) which is a functional film with the value of further  $x$ . However, within the limits of  $x$ , a limitation has the field of matching which can be adjusted. Then, by changing the kind of rare earth, matching can be made possible. For example, Pr of rare earth is used instead of Y. It becomes possible to enlarge the lattice constant of  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  at this time. Thus, it can match with the grid of a functional film preferably by choosing the kind and amount of rare earth.

[0026] In addition, the zirconium oxide which does not include an oxygen defect is a chemical formula  $ZrO_2$ . Although it could be expressed, since the amount of oxygen changed with the kinds, amounts, and valences of the added metallic element, the zirconium oxide which added the rare earth containing Y expressed composition of the oxide thin film of this invention as chemical formula  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  using  $\delta$ .  $\delta$  is usually zero to about 0.5.

[0027] The half-value width of the rocking curve of reflection of the field (002) of the above-mentioned oxide thin film of this invention or (111) a field is 1.50 degrees or less, and the surface surface roughness (ten-point average of roughness height  $R_z$ ) by 95% or more of AFM is 0.60nm or less by criteria length of 500nm 90% or more especially preferably 80% or more. In addition, the above-mentioned percentage is  $ZrO_2$ . It is the value which measures ten or more arbitrary places distributed over the average over the whole surface of a thin film. Moreover, the RHEED image of an oxide thin film also has high streak nature. That is, a RHEED image is a streak and, moreover, sharp. By the above, crystallinity and its front-face nature of both the oxide thin films of this invention are good. Therefore, a quality functional epitaxial film can be formed on the front face of the oxide thin film of this invention. In addition, the with a length [ of the above-mentioned rocking curve / the half-value width and a criteria length of 500nm ] ten-point average of roughness height  $R_z$  Although there is, as especially a lower limit is small, it is more desirable. [ no ] Now, for a lower limit, the half-value width of a rocking curve is the ten-point average of roughness height  $R_z$  with about 0.7 degrees and a criteria length of 500nm. It is about 0.10nm.

[0028] Moreover, especially the above-mentioned oxide thin film converts only into the composition element except oxygen, and Zr is the composition  $ZrO_2$  of the high grade beyond 93mol%. It is  $ZrO_2$  whose Zr it converts only into the composition element except oxygen for the first time by this invention, and is the single orientation epitaxial film of the high grade beyond 93mol% although the thing of single orientation was not obtained as conventionally described above when it was an epitaxial film. The thin film was obtained.

[0029] Above  $ZrO_2$  A thin film is converted into the composition element except oxygen, and it is especially desirable in Zr more than 93mol% and that it is more than 99.5mol% at more than 98mol% and a pan to more than 95mol% and a pan. It is desirable, even if insulation resistance also becomes high and it also uses a leakage current for an insulating substrate the more from a bird clapper small, the



more purity is high.

[0030] Now, the upper limit of the content of Above Zr is 99.99%.

[0031] The above-mentioned oxidization thin film may contain impurities, such as a rare earth alloy and P, less than [ 7mol% ].

[0032] Above ZrO<sub>2</sub> The crystal of a thin film has only a single orientation side, and it is desirable for the ten-point average of roughness height Rz with a criteria length of 500nm to be [ of the front face ] 2nm or less 95% or more of especially preferably 90% or more 80% or more. Moreover, it has only an orientation side single as mentioned above, and when front-face nature is good, an interface with the functional film formed on it is good. Therefore, since an interface property can be raised, satisfying insulation can be held and a good device property can be obtained. In addition, a value equivalent to the above is acquired as half-the-price width of a rocking curve.

[0033] Above ZrO<sub>2</sub> The streak nature of especially the RHEED image of a thin film is high. That is, a RHEED image is a streak and, moreover, sharp. By the above, it is this ZrO<sub>2</sub>. If a thin film serves as a single crystal and is used for the dielectric layer of an MIS capacitor etc., the disturbance of the physical quantity by the grain boundary of it etc. will be lost, and it will demonstrate a good function.

[0034] Although the thickness of an oxide thin film changes with uses, as a buffer layer, about 50-150nm is preferably desirable 5-500nm. As a buffer layer, a thin thing is good for the grade which does not spoil the crystallinity of an oxide thin film, and front-face nature. When using as an insulating layer of an insulating substrate, an about 50-500nm thing is desirable. Moreover, especially when using as an oxide layer of a semiconductor device like the dielectric layer of an MIS capacitor, or the gate oxide layer of MISFET, 1-30nm is desirable 0.5-50nm.

[0035] The functional film formed on the above-mentioned oxide thin film is an epitaxial film which mainly has a perovskite structure. specifically High-temperature superconductivity films, such as Bi system oxide superconductivity film and a YBa<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub> superconductivity (YBCO) film, Ferroelectric films, such as BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PZT, PLZT, other Pb system perovskites, other Bi system perovskites, and Bi stratified compound, and a further La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> CoO<sub>3</sub> and La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> Ca<sub>x</sub> RuO<sub>3</sub> etc. -- an oxide electric conduction film is mentioned Moreover, it is suitable also as a substrate for film growth of semiconductors, such as In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sn dope), other oxide electric conduction films, Pt, Si and germanium, and GaAs, or metal.

[0036] The substrate for electron devices of this invention is the large area substrate which has the uniform above-mentioned oxide thin film, 10cm<sup>2</sup> [ for example, ]. It can have the above substrate area. Thereby, not only a substrate but the electron device manufactured using this substrate will become very cheap compared with the former. In addition, although there is especially no upper limit of the area of a substrate, in the present condition, the semiconductor process which used 2 inches - 8 inches Si wafer, especially a 6 inch type are in use, and can respond to this.

[0037] Next, the formation method of the oxide thin film of this invention is explained in detail.

[0038] In addition, in enforcing the formation method of this invention, it is desirable to use vacuum evaporatio equipment 1 as shown in drawing 1 .

[0039] Vacuum evaporatio equipment 1 has vacuum tub 1a, and the electrode holder 3 which holds the single crystal substrate 2 in the lower part is arranged in this vacuum tub 1a. It connects with the motor 5 through the axis of rotation 4, and can rotate by this motor 5, and this electrode holder 3 can rotate now the above-mentioned single crystal substrate 2 in the substrate side. In the above-mentioned electrode holder 3, the heater 6 which heats the single crystal substrate 2 is built in.

[0040] Vacuum evaporatio equipment 1 is equipped with the oxidizing gas feeder 7 again, and, as for the oxidizing gas feed hopper 8 of this oxidizing gas feeder 7, the above-mentioned electrode holder 3 is arranged immediately caudad. As for a oxidizing gas, the partial pressure is made high by about two single crystal substrate by this. It is a electrode holder 3, and also, below, the Zr evaporator 9 and the rare-earth-metal evaporator 10 are arranged. The energy feeder for supplying the energy for evaporation to sources of a metal, such as an electron ray generator, at everything but each source of a metal is arranged at these Zr evaporators 9 and the rare-earth-metal evaporator 10. In addition, in drawing, P is a vacuum pump.

[0041] Hereafter, first, the 1st formation method of an oxide thin film is explained, next the 2nd formation method is explained.

[0042] In the 1st formation method of this invention, a single crystal substrate is first set to the above-mentioned electrode holder. At this time, as a single crystal substrate, the single crystal substrate of Si is used and a field (100) or (111) a field is chosen as a substrate front face in which the target oxide thin film is formed. It is for considering as the single crystal which grew epitaxially the functional film formed on a substrate front face, and moreover making a crystal into a suitable direction. In addition, as for a substrate front face, it is desirable to carry out etching washing of the front face using the wafer of a mirror finish. Ammonium-fluoride solution etc. performs etching washing 40%.

[0043] Next, after exhausting the inside of a vacuum tub to about 10 to 5 or more Torrs with a vacuum pump, a single crystal substrate is heated. In order for the inside of a temperature up to avoid oxidization of a single crystal substrate, it is exhausted as much as possible to a high vacuum. Although there is especially no upper limit of a degree of vacuum, considering workability, they are usually about  $5 \times 10$  to 6 Torrs. Heating temperature is  $\text{ZrO}_2$ . 400 degrees C or more are desirable because of crystallization, and in order crystallinity is excellent in about 750 degrees C or more and to obtain molecule level film crystal surface flat nature especially further, 850 degrees C or more are desirable. In addition, the upper limit of the heating temperature of a single crystal substrate is about 1300 degrees C.

[0044] Subsequently, it evaporates by heating Zr with an electron beam etc. at least among the metals (here, Y being taken for an example) of Zr and rare earth. At this time, introduction to the vacuum tub of the oxidizing gas which carries out a postscript is yet omitted.

[0045] The timing supplied to the single crystal substrate of Zr and Y, and a oxidizing gas must not never carry out a oxidizing gas first. If a oxidizing gas is supplied previously, a substrate front face and a oxidizing gas will react and an oxide layer will be formed. Thereby, the crystal-lattice information on a substrate is  $\text{ZrO}_2$ . It does not get across to the film made into a principal component, but epitaxial growth becomes impossible. Among Zr and the rare earth metal, at least, the optimal supply timing of oxygen is converted into the thickness when presupposing that all the metallic elements that reached Zr to the substrate front face form a metal thin film, and 5nm or less, especially after supplying 0.01-5nm especially, it is desirable [ timing ] in a total amount. Supply of this Zr and the rare earth metal carries out reduction removal of the oxide which is carrying out minute amount generation before membrane formation, and is substrate grid information  $\text{ZrO}_2$  It is made to grow epitaxially smoothly by making it get across to the film made into a principal component.

[0046] For example, if the case where a YSZ film is formed in Si substrate is taken for an example, oxidation reaction of Zr metal and Y metal is 1000K. It sets and is  $\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$   $\Delta G = -187.6$  (kcal/mol).

$4/3 \text{ Y} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Y}_2 \text{ O}_3$   $\Delta G = -227.1$  (kcal/mol)

Both free energy changes are large negative. That is, it is shown that Zr and Y tend to oxidize and work as a reducing agent.  $\text{SiO}_2$  of Si substrate front face When solid phase reaction is assumed, it is  $\text{SiO}_2 + \text{Zr} = \text{ZrO}_2 + \text{Si}$   $\Delta G = -43.129$  (kcal/mol).

It is  $\text{SiO}_2$  when it thinks from  $\Delta G$ . Being returned by Zr is shown. The same is said of Y. By this reaction, the oxide-film removal on the front face of a substrate of a just before [ membrane formation ] is attained. That is, a Zr+Y metal is supplied before membrane formation of YSZ, oxygen, and Zr and Y are supplied after that, and good epitaxial growth of YSZ can be realized by growing up YSZ. In addition, when the degree of un-oxidizing on the front face of a substrate is good, you may perform simultaneously the supply to a substrate and the supply of a oxidizing gas by metaled evaporation.

[0047] Next, Zr metal, the rare earth metal (the following explanation represents and explains by Y), and a oxidizing gas are supplied to a single crystal substrate, and it is  $\text{ZrO}_2$ . The thin film made into a principal component is obtained. Here, as for membrane formation speed, considering as 0.100 - 0.500 nm/s is preferably desirable 0.05 to 1.00 nm/s. If the reason is too late, oxidization of a substrate will take place, and the crystallinity of the thin film which will be formed if too early will be bad, and unevenness will produce it on a front face. Therefore, an optimum value is determined in the amount of oxygen into which membrane formation speed is introduced. For this reason,  $\text{ZrO}_2$  In advance of the



vacuum evaporation of a thin film made into a principal component, each metal of Zr and Y evaporates how much around unit time according to the electric-energy conditions added to the source of vacuum evaporation, and it is Zr, Y, ZrO<sub>2</sub>, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It measures for every metal whether a vacuum evaporation film is formed by the thickness gage installed near the substrate in a vacuum deposition tub, and it is proofread. As the above-mentioned oxidizing gas, it is oxygen, ozone, atom-like oxygen, and NO<sub>2</sub>. It can use. Here, it explains as using oxygen below. By the nozzle prepared in the vacuum deposition tub, exhausting the inside of a tub continuously with a vacuum pump, by 2-50 cc/, oxygen makes 5-25 cc oxygen gas for /inject continuously preferably, and even if few [ in a vacuum tub ], it makes the oxygen atmosphere of about 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-2</sup> Torr near the single crystal substrate. The amount of optimal oxygen is decided by the size of a chamber, and the factor of a pumping speed and others, and calculates the suitable flow rate beforehand. The upper limit of oxygen gas pressure was set to 10<sup>-2</sup> Torr for carrying out the vacuum evaporation of the vapor rate uniformly here, without degrading the source of a metal in the evaporation source in this vacuum tub. Furthermore it faces introducing oxygen gas into a vacuum deposition tub, and oxygen gas is injected from the near on the front face of a single crystal substrate, it can be good to build the atmosphere of high oxygen tension only near the single crystal substrate, and, thereby, the reaction on a substrate can be promoted more in the few amount of oxygen introduction. At this time, since the inside of a vacuum tub is exhausted continuously, almost all the portions of a vacuum tub have a low pressure of 10<sup>-4</sup>-10<sup>-6</sup> Torr. Moreover, 1cm<sup>2</sup> of a single crystal substrate Although oxidation reaction can be promoted on a single crystal substrate by this method in the narrow field of a grade, substrate area is 2 10cm. Film production by the large area is attained by rotating a substrate like drawing 1, in order to form membranes in a big single crystal substrate area which is the above of 2 inches, for example, a diameter, and supplying a hyperoxia partial pressure all over a substrate. At this time, the rotational frequency of a substrate is 10rpm. It is desirable that it is above. When a rotational frequency is late, it is for each composition distribution of Zr, Y, and O to arise in the direction of thickness, and a field. Especially the upper limit of the rotational frequency of this substrate is usually mechanism top 120rpm of vacuum devices, although there is nothing. It is a grade.

[0048] Above ZrO<sub>2</sub> Addition of the rare earth metal (Y is included) has the following effects.

[0049] ZrO<sub>2</sub> A simple substance starts monoclinic system and phase transition from an elevated temperature at a cubic -> tetragonal -> room temperature. In order to stabilize a cubic, it is the stabilized zirconia which added the rare earth metal (Y is included). ZrO<sub>2</sub> It is more desirable to use a cubic film with symmetric property high in order to use as a buffer layer for perovskite crystal growths. Therefore, controlling the ratio of Zr/rare earth metal from a separate evaporation source, each metallic element of Zr and the rare earth metal (Y is included) is evaporated simultaneously, and carries out vacuum evaporation to a single crystal substrate. Here, as for the mole ratio of the rare earth metal (Y is included)/Zr from an evaporation source, it is desirable 0-3.0, and that it is 0.25-1.0 preferably. thereby - the above -- the oxide thin film of a desirable composition ratio can be obtained

[0050] The 2nd formation method is explained below. In this method, a single crystal substrate is first set to the above-mentioned electrode holder. At this time, as a single crystal substrate, the single crystal substrate of Si is used and a field (100) or (111) a field is chosen as a substrate front face in which the target oxide thin film is formed. It is for considering as the single crystal which grew epitaxially the functional film formed on a substrate front face, and moreover making a crystal into a suitable direction. In addition, as for a substrate front face, it is desirable to carry out etching washing of the front face using the wafer of a mirror finish. Ammonium-fluoride solution etc. performs etching washing 40%. Si single crystal substrate used in order to manufacture the MIS capacitor of this invention is 10cm<sup>2</sup>. It can have the above substrate area. Thereby, let an MIS capacitor be a very cheap thing compared with the former. In addition, especially the upper limit of the area of a substrate is 2 400cm in the present condition, although there is nothing. It is a grade. Thereby, the semiconductor process using 2 inches - 8 inches Si wafer, especially a 6 inch type are in use, and can respond to this now.

[0051] Si single crystal substrate which it defecated is the purpose which protects this since reactivity is very high, and ZrO<sub>2</sub>. It is the purpose into which the good epitaxial film made into a principal

component is grown up, and surface treatment of the substrate front face of Si single crystal substrate is carried out as follows.

[0052] First, Si single crystal substrate which defecated the substrate front face is arranged in a vacuum tub, and it heats, introducing a oxidizing gas, and Si oxide layer is formed in Si single crystal substrate front face. as a oxidizing gas -- oxygen, ozone, atom-like oxygen, and NO<sub>2</sub> etc. -- it can use Since the substrate front face of Si single crystal substrate which it defecated is extremely rich in reactivity as described above, it protects Si single crystal substrate front face from a rearrangement, contamination, etc., using this as a protective coat. As for the thickness of the above-mentioned Si oxide layer, it is desirable to be referred to as about 0.2-10nm. 0. In less than 2nm, it is because protection of Si front face is imperfect. The reason for having set the upper limit to 10nm is mentioned later.

[0053] The above-mentioned heating is held to the temperature of 300-700 degrees C about 0 to 10 minutes, and is performed to it. At this time, a programming rate is carried out in about 30-70 degrees C/minute. If temperature is too high, or formation of Si oxide film will become inadequate if a programming rate is too early, and the holding time is too long in temperature being too low conversely, Si oxide film will be too thick.

[0054] When using oxygen as a oxidizing gas, as for introduction of a oxidizing gas, it is desirable that make the inside of a vacuum tub into the vacuum of about  $1 \times 10^{-7}$  to  $1 \times 10^{-4}$  to 4 Torrs at the beginning, and the oxygen tension of the atmosphere near the Si single crystal substrate carries out by [ as being set to  $1 \times 10^{-4}$  ] at least by introduction of a oxidizing gas. Although the state where the oxygen tension of this atmosphere serves as an upper limit is in a pure oxygen state, you may be air and it is especially desirable that it is about  $1 \times 10^{-1}$  to 1 or less Torr.

[0055] It heats in a vacuum after the above-mentioned process. Since Si surface crystal is protected by the protective coat, it reacts with the hydrocarbon which is residual gas, and does not have contamination of a SiC film being formed.

[0056] As for especially heating temperature, it is desirable to consider as 700-1100 degrees C 600-1200 degrees C.  $1 \times 1$  structure later mentioned on Si single crystal substrate front face as it is less than 600 degrees C is not acquired. If it exceeds 1200 degrees C, protection of Si surface crystal by the protective coat will not be enough, and the crystallinity of Si single crystal substrate will be confused.

[0057] Subsequently, Zr, a oxidizing gas or Zr and a rare earth (Y is included) metal, and a oxidizing gas are supplied to a front face. Metals, such as Zr, return and remove the protective coat by Si oxide formed at the last process in this process. The surface structure of  $1 \times 1$  is formed in Si surface crystal front face exposed simultaneously of Zr, oxygen or Zr, the rare earth metal (Y is included), and oxygen.

[0058] The pattern of the image by the reflective high-speed electron diffraction (RHEED is called below Reflection High Energy Electron Diffraction :) can investigate a surface structure. For example, when this invention is the surface structure of  $1 \times 1$  made into the purpose, the direction of electron ray incidence serves as a perfect streak pattern of the 1 time period C1 as shown in (a) of drawing 15 by [110], and serves as the pattern completely same as for [1-10] in the direction of incidence. On the other hand, in the case of a field (100), Si single crystal clean surface serves as  $1 \times 2$ ,  $2 \times 1$ , or  $1 \times 2$  and the surface structure in which  $2 \times 1$  is intermingled. In such a case, the pattern of a RHEED image turns into a pattern with the 1 time period C1 as shown in (b) of drawing 15 by the direction of incidence of an electron ray [110], either of [1-10], or both, and the double-precision period C2. the surface structure of  $1 \times 1$  of this invention -- setting -- the pattern of Above RHEED -- seeing -- the direction of incidence -- [110] and [1-10] -- it is both and the double-precision period C2 of (b) of drawing 15 is not seen

[0059] Moreover, Si (100) clean surface may show  $1 \times 1$  structure. The thing with the conditions indefinite although our experiment was also observed several times which show  $1 \times 1$  acquired with stably sufficient repeatability for  $1 \times 1$  in respect of Si pure is impossible in the present condition.

[0060]  $1 \times 2$ ,  $2 \times 1$ , and  $1 \times 1$  -- it is easy to be polluted with an elevated temperature among a vacuum, and Si pure side of which structure reacts with the hydrocarbon contained especially in residual gas, and forms SiC in a front face, and the crystal on the front face of a substrate is confused Therefore, the former was impossible for forming stably  $1 \times 1$  structure where it was suitable when carrying out the crystal growth of the oxide film on Si substrate.

[0061] As mentioned above, the former was impossible for forming stably 1x1 structure where it was suitable when the same phenomenon appeared fundamentally and the crystal growth of the oxide film was carried out on Si substrate although Si (100) side was explained to the example (111), and the structures of a pure side differed also in the field.

[0062] The amount of supply of Zr or Zr, and a rare earth (Y is included) metal is the oxide conversion, and three to about seven are especially desirable 0.3-10nm. 0. if the effect of reduction of Si oxide cannot fully demonstrate but exceeds 10nm in less than 3nm -- a front face -- the irregularity of atomic level -- generating -- being easy -- the array of a surface crystal is because there is what is been no longer 1x1 structure with irregularity In addition, the reason for having set the desirable value of the upper limit of the thickness of the above-mentioned Si oxide layer to 10nm is that possibility that it becomes impossible to fully return Si oxide layer will come out even if it supplies a metal as mentioned above if it exceeds 10nm.

[0063] When using oxygen as a oxidizing gas, it is desirable to supply about 2-50cc /a minute. The amount of optimal oxygen is decided by the size of a vacuum tub, and the factor of a pumping speed and others, and calculates the optimal flow rate beforehand.

[0064] The above Si substrate surface treatment has the following effects.

[0065] Generally the surface structure in the number atomic layer on the front face of a crystal differs from the atomic-arrangement structure of the imagination front face considered when the crystal structure of bulk (big 3-dimensional-like crystal) is cut. That is because the situation around the atom which appeared in the front face when the crystal of one side stopped there not being tends to change and it is going to be in the lower stable state of energy corresponding to this. The case where it stops at relief of an atomic position, and recombination of an atom mainly arise, and the structural change may form rearrangement structure. The former exists on almost all the crystal front face. Generally the latter forms a surface superstructure. This is called mxn structure, when setting the size of the unit vector of the surface structure of bulk to a and b and the superstructure of the size of ma and nb arises. The front face of Si (100) which it defecated serves as the complicated super-structure where 1x2 or 2x1 structure, and Si (111) front face have the big unit mesh of 7x7 or 2x8 structure. Moreover, these Si front face that it defecated is rich in reactivity, the residual gas especially hydrocarbon, and reaction in a vacuum are caused, by forming SiC in a front face, a substrate front face is polluted especially with the temperature (700 degrees C or more) which carries out epitaxial formation of the oxide thin film, and a surface crystal is confused at it.

[0066] In order to grow an oxide epitaxially on Si substrate, the structure on the front face of Si is stable, and must play the role told to the oxide film into which crystal structure information is grown up. In an oxide epitaxial film crystal, since the atomic-arrangement structure considered when the bulk crystal structure is cut turns into 1x1 structure, 1x1 stable structure is required for the complicated super-structure where the surface structure of the substrate for growing an oxide epitaxially has the big unit mesh of 1x2, 2x1, 7x7, or 2x8 structure, preferably. Moreover, in order to perform epitaxial growth at the temperature of 700 degrees C or more, it is necessary to protect Si front face which was rich in reactivity.

[0067] Next, Si single crystal substrate by which the front face was processed is used as mentioned above, and it is ZrO<sub>2</sub>. The single orientation epitaxial film made into a principal component is formed.

[0068] This ZrO<sub>2</sub> In the formation of a single orientation epitaxial film made into a principal component, Si single crystal substrate which processed the front face is heated first. The heating temperature at the time of membrane formation is ZrO<sub>2</sub>. 400 degrees C or more are desirable because of crystallization, and in order crystallinity is excellent in about 750 degrees C or more and to obtain molecule level film crystal surface flat nature especially further, 850 degrees C or more are desirable. In addition, the upper limit of the heating temperature of a single crystal substrate is about 1300 degrees C.

[0069] Subsequently, it evaporates by heating Zr with an electron beam etc. Zr metal and a oxidizing gas are supplied to a single crystal substrate. Rare earth (Y is included) is also supplied by the same method if needed. ZrO<sub>2</sub> The thin film made into a principal component is obtained. Here, as for membrane formation speed, considering as 0.100 - 0.500 nm/s is preferably desirable 0.05 to 1.00 nm/s. If the

reason is too late, oxidization of a substrate will take place, and the crystallinity of the thin film which will be formed if too early will be bad, and unevenness will produce it on a front face. Therefore, an optimum value is determined in the amount of oxygen into which membrane formation speed is introduced. For this reason, ZrO<sub>2</sub> In advance of the vacuum evaporation of a thin film, according to the electric-energy conditions added to the source of vacuum evaporation, it evaporates how much around unit time, and Zr metal and the rare earth metal (Y is included) measure whether those metals and the vacuum evaporation of an oxide are formed by the thickness gage installed near the substrate in a vacuum deposition tub, and proofread it. as the above-mentioned oxidizing gas -- oxygen, ozone, atom-like oxygen, and NO<sub>2</sub> etc. -- it can use Here, it explains as using oxygen below. By the nozzle prepared in the vacuum deposition tub, exhausting the inside of a tub continuously with a vacuum pump, by 2-50 cc/, oxygen makes 5-25 cc oxygen gas for /inject continuously preferably, and even if few [ in a vacuum tub ], it makes the oxygen atmosphere of about 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-1</sup> Torr near the single crystal substrate. The amount of optimal oxygen is decided by the size of a chamber, and the factor of a pumping speed and others, and calculates the suitable flow rate beforehand. The upper limit of oxygen gas pressure was set to 10<sup>-1</sup> Torr for carrying out the vacuum evaporation of the vapor rate uniformly here, without degrading the source of a metal in the evaporation source in this vacuum tub. Furthermore it faces introducing oxygen gas into a vacuum deposition tub, and oxygen gas is injected from the near on the front face of a single crystal substrate, it can be good to build the atmosphere of high oxygen tension only near the single crystal substrate, and, thereby, the reaction on a substrate can be promoted more in the few amount of oxygen introduction. At this time, since the inside of a vacuum tub is exhausted continuously, almost all the portions of a vacuum tub have a low pressure of 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-6</sup> Torr.

[0070] Moreover, 1cm<sup>2</sup> of a single crystal substrate Although oxidation reaction can be promoted on a single crystal substrate by this method in the narrow field of a grade, substrate area is 2 10cm. Film production by the large area is attained by rotating a substrate like drawing 1 , in order to form membranes in a big single crystal substrate area which is the above of 2 inches, for example, a diameter, and supplying a hyperoxia partial pressure all over a substrate. At this time, the rotational frequency of a substrate is 10rpm. It is desirable that it is above. When a rotational frequency is late, it is for the distribution of thickness to arise in a substrate side. Especially the upper limit of the rotational frequency of this substrate is usually mechanism top 120rpm of vacuum devices, although there is nothing. It is a grade.

[0071] As mentioned above, although the detail of the manufacture method was explained, since this manufacture method can be enforced especially in comparison of the conventional vacuum deposition method, the sputtering method, and the laser ablation method by operating-condition-ization which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable to obtain the specified substance with good repeatability and high integrity by the large area. Even if it furthermore uses MBE equipment for this method, the purpose thin film can completely be obtained similarly.

[0072] For example, it is processed according to a semiconductor process with structure as it is, and the substrate for electron devices obtained as mentioned above is conventional SiO<sub>2</sub>. It can constitute as the capacitor and the gate for DRAM by substituting. It is applicable to non-volatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, optical switches OEIC and SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, and the superconductivity wiring LSI by furthermore forming Si as a functional film on this substrate by being able to apply as a SOI device and forming the functional film of a ferroelectric and a superconductor.

[0073]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0074] as the single crystal substrate into which an example 1 oxide thin film is grown up -- \*\* -- Si single crystal which cut and carried out mirror polishing so that the front face might turn into a field (100), and \*\* -- cutting and the single crystal Si which carried out mirror polishing were used so that the

front face might be set to (111) The mirror-plane front face performed etching washing by ammonium-fluoride solution after [ purchase ] 40%. In addition, the circular substrate with a diameter of 2 inches was used for all the above-mentioned single crystal substrates.

[0075] After fixing the above-mentioned single crystal substrate to the substrate electrode holder equipped with the rotation and the heating mechanism which were installed in the vacuum tub and exhausting a vacuum deposition tub with an oil diffusion pump to  $10^{-6}$ Torr, 850 degrees C is made to heat and rotate a substrate. A rotational frequency is 20rpm. It carried out.

[0076] Then, it supplied simultaneously, controlling Metals Zr and Y by the Y/Zr mole ratio to 0.45 from the evaporation source which became independent, respectively. Oxygen is not introduced at this time. If the amount of supply was converted into the thickness of Zr+Y alloy and having been amounted to 1nm, introduced oxygen gas at ten cc a rate for /from the nozzle, a metal and oxygen were made to react, and about 150nm YSZ film was obtained.

[0077] The result of XRD (CuK alpha rays) measured about the thin film obtained by this example is shown in drawing 2 . Drawing 2 (a) is an X diffraction view, when \*\* is used as a substrate, and drawing 2 (b) uses substrate \*\*. It turns out that the peak (002) of the fluorite structure of YSZ is clearly observed by drawing 2 (a), and the peak (111) of fluorite structure is clearly observed by drawing 2 (b), and the crystal film which carried out orientation in the direction reflecting the crystal structure of a substrate and symmetric property strongly is obtained.

[0078] Furthermore, the electron ray diffraction pattern in which the crystal structure of the thin film at the time of using substrate \*\* for drawing 3 is shown is shown. Drawing 3 (a) is a diffraction pattern at the time of carrying out incidence of drawing 3 (b) from [ of Si substrate ] [110] here, when incidence of the electron ray is carried out [ of Si ] from [100]. Since YSZ is the shape of a streak with the sharp diffraction pattern so that this result may show, a film understands that the front face is flat on atomic level with a single crystal. Moreover, the sample of 5x5mm angle was started on the straight line which includes the center for the thin film at the time of using the above-mentioned substrate \*\*, and it observed by AFM (Atomic Force Microscopy : atomic force microscope). The surface image of one sheet of the thin films of one sheet is shown in drawing 4 . A grain boundary etc. is not observed. It turns out on atomic level that it is flat. moreover, the thin film surface image of all samples -- using -- JIS the place which measured the ten-point average of roughness height Rz (a criteria length of L:500nm) by B0610 -- an average -- 0.16nm and the minimum -- 0.12m it was . Moreover, the half-value width of a rocking curve was 1.07 degrees in 1.2 degrees and the minimum on the average. This crystallinity is acquired all over Si substrate with a diameter of 2 inches, as shown in drawing 5 .

[0079] Next, the amount of supply of only the metal before oxygen supply and the crystalline dependency of the YSZ film formed were investigated. It decided to form a YSZ film like the above on Si single crystal substrate (100) (for the field to have been used as a substrate front face), and the above-mentioned metal amount of supply (thickness conversion) was changed, respectively, as shown in Table 1. The result which investigated the formed YSZ film by XRD (X diffraction) and RHEED was shown in Table 1.

[0080]

[Table 1]

表 1

| 酸素供給前<br>金属供給量<br>(膜厚換算)<br>(nm) | 結 晶 性           |
|----------------------------------|-----------------|
| 0                                | エピタキシャル         |
| 0.4                              | エピタキシャル         |
| 1.0                              | エピタキシャル         |
| 2.0                              | エピタキシャル         |
| 4.0                              | エピタキシャル         |
| 7.0                              | エピタキシャル+ポリクリスタル |
| 10.0                             | ポリクリスタル         |

[0081] As shown in this table 1, when the metal amount of supply is set to 5nm or less by thickness conversion, the YSZ film which grew epitaxially good is obtained.

[0082] as the single crystal substrate into which an example 2 oxide thin film is grown up -- \*\* -- Si single crystal which cut and carried out mirror polishing so that the front face might turn into a field (100), and \*\* -- cutting and Si single crystal wafer which carried out mirror polishing were used so that the front face might be set to (111) The mirror-plane front face performed etching washing by ammonium-fluoride solution after [ purchase ] 40%. In addition, the circular substrate with a diameter of 2 inches was used for Si substrate.

[0083] After fixing the above-mentioned single crystal substrate to the substrate electrode holder equipped with the rotation and the heating mechanism which were installed in the vacuum tub and exhausting a vacuum deposition tub with an oil diffusion pump to 10-6Torr, in order to protect using a substrate washing side Si oxide, it is 20rpm about a substrate. It heated at 600 degrees C, having made it rotate and introducing oxygen near a substrate at 25 cc a rate for /from a nozzle. Here, Si oxide film is formed in a front face by thermal oxidation by the substrate. About 1nm Si oxide film was formed by this method.

[0084] Subsequently, 900 degrees C was made to heat and rotate a substrate after that. A rotational frequency is 20rpm. It carried out. At this time, by introducing oxygen gas at 25 cc a rate for /from a nozzle, and evaporating Metal Zr from an evaporation source on an a aforementioned \*\* substrate, it converted into the thickness of Zr metallic oxide, 5nm was supplied, and Si surface treatment substrate equipped with the surface structure of 1x1 was obtained. By evaporating Metal Zr from an evaporation source on a b aforementioned \*\* substrate, it converted into the thickness of Zr metallic oxide, 5nm was supplied, and Si surface treatment substrate equipped with the surface structure of 1x1 was obtained. By making it evaporate, suppressing Metals Zr and Y by the mole ratio of Y/Zr on a c aforementioned \*\* substrate 0.22, it converted into oxide thickness, 5nm was supplied, and Si surface treatment substrate equipped with the surface structure of 1x1 was obtained. Drawing which measured these front faces by RHEED is shown in drawing 6 -8.

[0085] Although these were all measured in the direction of incidence [110], even if they rotated 90 degrees, they were the completely same patterns. That is, it is checked that Si surface treatment substrate which carried out the stable surface structure of 1x1 is obtained.

[0086] Furthermore, it is ZrO<sub>2</sub> of 50nm of thickness by supplying Metal Zr from an evaporation source at this Si surface treatment substrate top, after the substrate temperature of 900 degrees C and the rotational frequency have introduced oxygen gas at 25 cc a rate for /from 20rpm and the nozzle. The film was obtained on the processing substrate of Above a and b. Moreover, the YSZ (Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.18</sub>O<sub>2-delta</sub>) film of 50nm of thickness was obtained by supplying Zr and Y from an evaporation source on the

conditions same on the aforementioned c processing substrate.

[0087] The result of the X-ray measured about three kinds of obtained thin films is shown in drawing 9 - 11. drawing -- ZrO<sub>2</sub> The peak (002) ( drawing 9 ) and the YSZ (002) peak ( drawing 11 ) are observed clearly. At drawing 10 , it is ZrO<sub>2</sub>. The peak (111) has lapped as completely as the peak of Si substrate. ZrO<sub>2</sub> And it turns out that the crystal film which carried out orientation in the direction reflecting the crystal structure of YSZ and symmetric property strongly is obtained. Especially these peaks are reflection only from one reflector, respectively, and are especially ZrO<sub>2</sub>. In a film, it turns out in the conventional example that it is the film of high crystallinity of a single stacking tendency which is not seen. Furthermore, the half-value width of the rocking curve of this reflection is 0.7 degrees (actual measurement), 0.8 degrees (actual measurement), and 0.7 degrees (actual measurement containing Si substrate), respectively, and has also checked excelling in a stacking tendency.

[0088] Furthermore, the RHEED pattern (Reflection High Energy Electron Diffraction) of this thin film is shown in drawing 12 -14. The direction of incidence of an electron ray showed the thing from [ of Si substrate ] [110]. The diffraction pattern on the front face of a thin film of this structure is a pattern which is completely a streak, and the streak seen in the conventional example completely differs from the pattern near a spot partially so that this result may show. This pattern that is completely a streak is ZrO<sub>2</sub>. It expresses that it is what is excellent in crystallinity and front-face nature. Moreover, ZrO<sub>2</sub> As a result of measuring a film and the resistivity of YSZ, compared with YSZ, 5 times as many high resistance as this was shown, and excelling in insulation became clear. The whole simultaneously of each front face is covered about three kinds of films. Moreover, ten places, JIS The place which measured the ten-point average of roughness height Rz (a criteria length of L:500nm) by B0610, ZrO<sub>2</sub> on Si (100) substrate By the film, on an average at 0.70nm and the maximum 0.95nm, It is 0.10 and ZrO<sub>2</sub> on Si (111) substrate at the minimum. By the film, it was 0.80nm and the maximum on the average, and was [ in 1.00nm and the minimum / on the average ] flat at 0.80nm and the minimum on 0.12 and molecule level in the YSZ film on 0.08 and Si (100) substrate in 0.75nm and the maximum.

[0089] In addition, when Y of a YSZ film was changed to Pr, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, etc., the result equivalent to the above was obtained.

[0090]

[Effect of the Invention] The manufacture method by this invention is ZrO<sub>2</sub>. It is the operating condition without the room of mediation of an impurity on Si single crystal which is moreover easy to control, the oxide thin film made into a principal component can be formed quality further in the large area of the whole substrate surface with a diameter of 2 inches or more with sufficient repeatability, and utility value is industrially high.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## PRIOR ART

[Description of the Prior Art] The electron device which formed the superconductivity film or the dielectric film on Si substrate which is a semiconducting-crystal substrate, and was integrated is devised. By combining a semiconductor, a superconductor, or a dielectric, the dielectric separation LSI by still higher LSI and SOI technology, a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, optical-switch OEIC (opto-electronic integrated circuit : opto-electronic integrated circuits), etc. of a degree of integration are made as an experiment in the combination of a semiconductor and a superconductor with semiconductors, such as SQUID, a Josephson device, a superconductivity transistor, an electromagnetic wave sensor, and the superconductivity wiring LSI, and the dielectric.

[0003] In the semiconductor device using these superconductors material or dielectric materials, in order to secure the optimal device property and its repeatability, it is required to use a single crystal as superconductor material and dielectric materials. In the polycrystalline substance, it is difficult to obtain a good device property because of the disturbance of the physical quantity by the grain boundary. This is the same also about a thin film material, and the superconductivity near the most perfect possible single crystal or a dielectric epitaxial film is desired.

[0004] The crystal structure of the main oxides superconductors and ferroelectrics which are applicatively worthy has taken the perovskite structure. Now, it is impossible for epitaxial growth of a perovskite type oxide to be greatly dependent on the material and crystal orientation of a substrate, and to grow a perovskite type oxide epitaxially directly to up to Si substrate. Then, it is Appl.Phys.Lett., Vol.54, No.8, p.754-p.756 (1989), and Japanese that you prepare the buffer layer which grew epitaxially to Si, and a perovskite type oxide makes it grow epitaxially on it. Journal of Applied It is stated to Physics, Vol.27, No.4, L634-635 (1988), and JP,2-82585,A.

[0005] Especially, it is ZrO<sub>2</sub>. Since Si crystal and grid adjustment of a substrate are good and grid adjustment with a perovskite crystal is also further excellent, it is ZrO<sub>2</sub> on Si substrate as buffer material of early to Si substrate, and a perovskite crystal film. The epitaxial film attracts attention.

[0006] furthermore, ZrO<sub>2</sub> high chemistry stability, insulation, a large band gap (about 5eV), and a large dielectric constant (about 20) are provided, and epitaxial [ on Si ] for this reason -- ZrO<sub>2</sub> A film can be used as a capacitor not only the aforementioned buffer layer but for a SOI device and DRAM.

[0007] The former and ZrO<sub>2</sub> Various methods and composition have been considered about manufacture of an epitaxial film. For example, in Appl.Phys.Lett., Vol.53, No.16, and p.1506-08 (1988) (the 1st conventional example is called hereafter), it is ZrO<sub>2</sub>. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> It is said using the added YSZ (Yttria-stabilized zirconia) oxide target that the epitaxial film of YSZ is obtained on Si (100) substrate by the ion beam spatter method. Moreover, the above Japanese Journal of Applied It is said on Si (100) substrate Physics, Vol.27, No.8, and L1404-05 (1988) (the 2nd conventional example is called hereafter) from the vacuum deposition which evaporates a YSZ pellet by the electron ray gun within the vacuum tub which introduced oxygen that the epitaxial film of YSZ is obtained. Furthermore, it is stated on Si (100) substrate by the laser ablation method for having used the YSZ target Appl.Phys.Lett., Vol.57, No.11, and p.1137-39 (1990) (the 3rd conventional example is called hereafter) that the epitaxial film of YSZ is obtained. Furthermore, it is stated on Si (100) substrate again ThinSolid Films, 299, and 17-23



(1993) (the 4th conventional example is called hereafter) by the reactant magnetron sputtering method using the target which carried Y pieces on Metal Zr that the epitaxial film of YSZ is obtained.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing one example of the vacuum evaporation equipment used for the manufacture method of the substrate for electron devices of this invention.

[Drawing 2] It is the X diffraction view of the YSZ thin film obtained on the single crystal substrate, and Si single crystal (100) (field use) single crystal substrate and Si single crystal (111) (field use) single crystal substrate are used for (a) and (b) as a single crystal substrate, respectively.

[Drawing 3] It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure of a thin film is shown, the reflective high-speed electron-diffraction pattern of the YSZ film shown in (a) of drawing 2 is shown, and (a) is a diffraction pattern when (b) carries out [ of Si single crystal substrate ] incidence of the electron ray from [110], when incidence of the electron ray is carried out [ of Si single crystal substrate ] from [100].

[Drawing 4] It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure of a thin film is shown, and is a thin film surface image by the atomic force microscope of the YSZ film shown in (a) of drawing 2.

[Drawing 5] It is the graphical representation having shown the half-value width of a rocking curve with the ten-point average of roughness height Rz of the YSZ film of an example along with the whole diameter of a wafer.

[Drawing 6] It is the drawing substitution photograph in which the surface structure of Si substrate of a in the example 2 which has the surface structure of 1x1 formed of Zr metal and oxygen is shown, and is the diffraction pattern which shows a RHEED pattern and carried out incidence of the electron ray from Si single crystal [110].

[Drawing 7] It is the drawing substitution photograph in which the surface structure of Si substrate of b in the example 2 which has the surface structure of 1x1 formed of Zr metal and oxygen is shown, and is the diffraction pattern which shows a RHEED pattern and carried out incidence of the electron ray from Si single crystal [110].

[Drawing 8] It is the drawing substitution photograph in which the surface structure of Si substrate of c in the example 2 which has the surface structure of 1x1 formed of Zr metal, Y metal, and oxygen is shown, and is the diffraction pattern which shows a RHEED pattern and carried out incidence of the electron ray from Si single crystal [110].

[Drawing 9] ZrO<sub>2</sub> obtained on Si (100) substrate It is the X diffraction view of a membrane structure.

[Drawing 10] ZrO<sub>2</sub> obtained on Si (111) substrate It is the X diffraction view of a membrane structure.

[Drawing 11] It is the X diffraction view of the membrane structure of YSZ obtained on Si (100) substrate.

[Drawing 12] ZrO<sub>2</sub> obtained on Si (100) substrate It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out incidence of the electron ray from [110] of Si single crystal substrate.

[Drawing 13] ZrO<sub>2</sub> obtained on Si (111) substrate It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying

out incidence of the electron ray from [110] of Si single crystal substrate.

[Drawing 14] It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure of YSZ obtained on Si (100) substrate is shown, and is drawing showing the RHEED diffraction pattern at the time of carrying out incidence of the electron ray from [110] of Si single crystal substrate.

[Drawing 15] (a) is the \*\* type view showing the RHEED pattern of the surface structure of 1x1, and (b) is the \*\* type view showing the RHEED pattern of a surface structure in case 2x1, 1x2, or these are being mixed.

[Description of Notations]

1 Vacuum Evaporation Equipment

1a Vacuum tub

2 Single Crystal Substrate

3 Electrode Holder

4 Axis of Rotation

5 Motor

6 Heater

7 Oxidizing Gas Feeder

8 Oxidizing Gas Feed Hopper

9 Zr Evaporator

10 Rare-Earth-Metal Evaporator

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

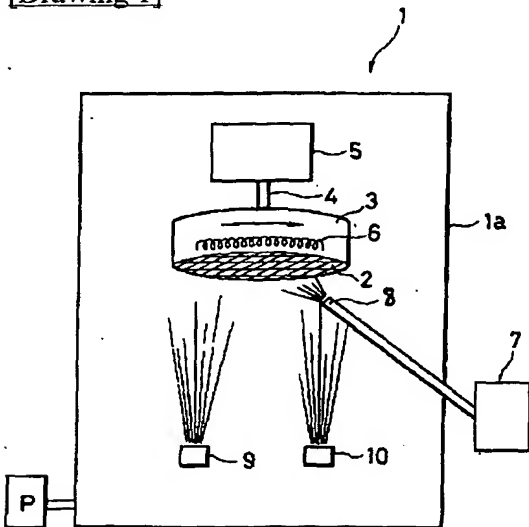
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

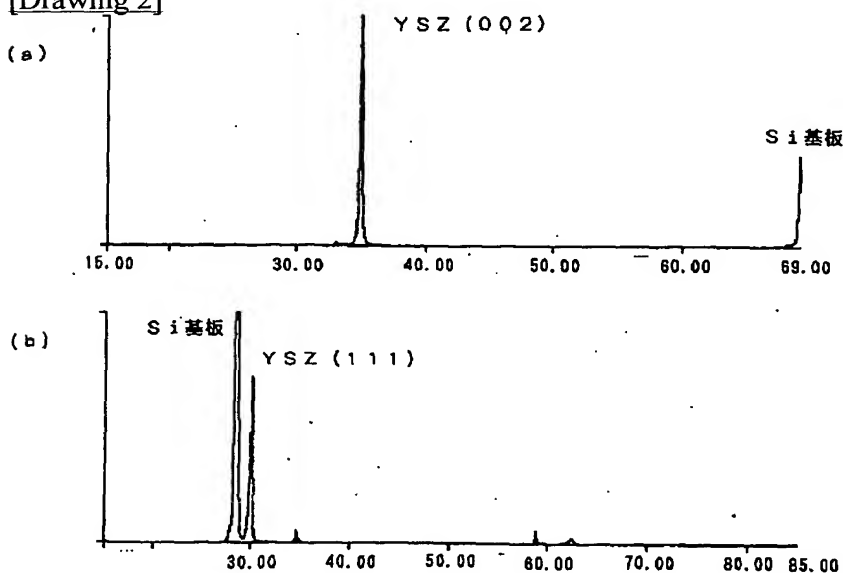
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

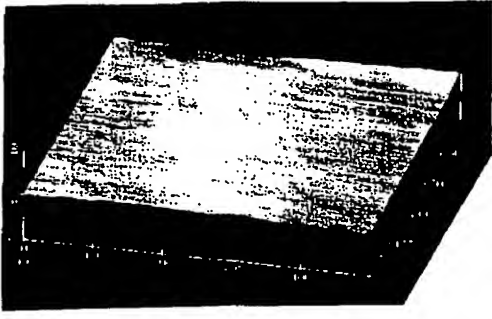
[Drawing 1]



[Drawing 2]

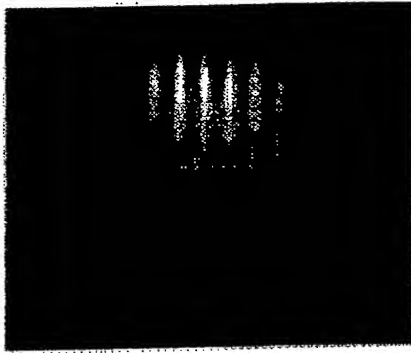


[Drawing 4]



[Drawing 6]

図面代用写真



写真

[Drawing 7]

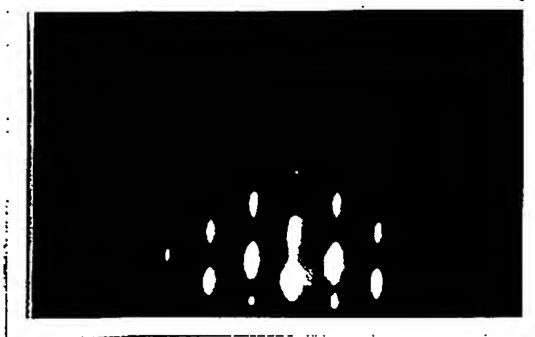
図面代用写真



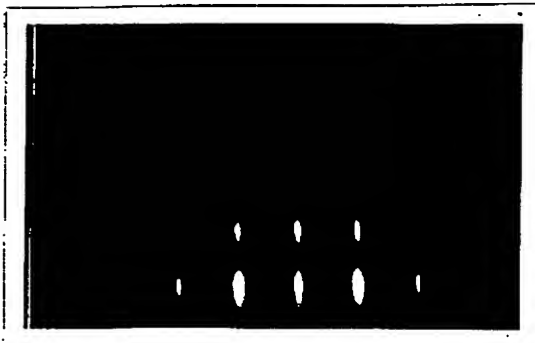
写真

[Drawing 3]

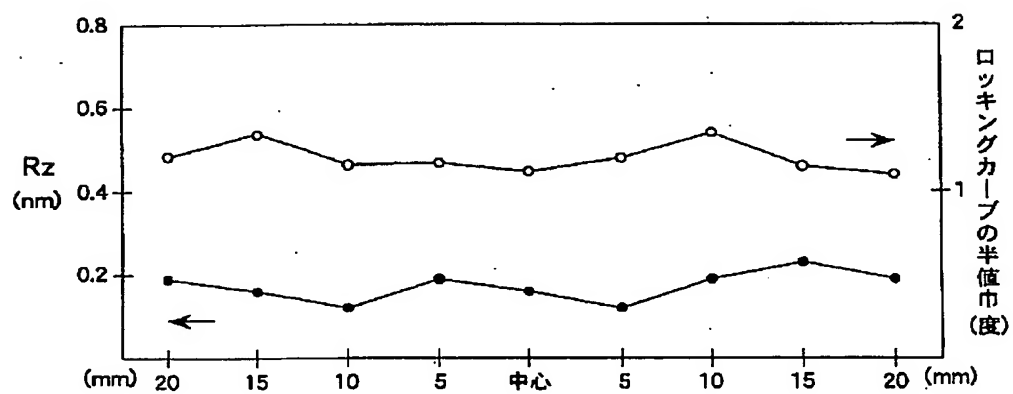
(A)



(B)

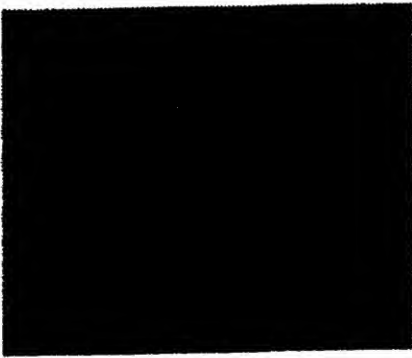


[Drawing 5]



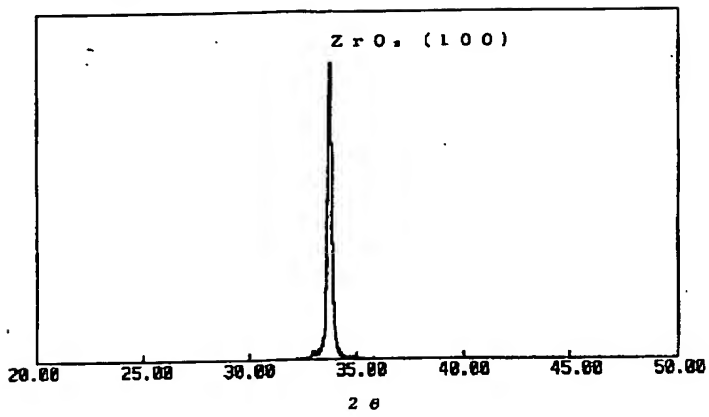
[Drawing 8]

図面代用写真

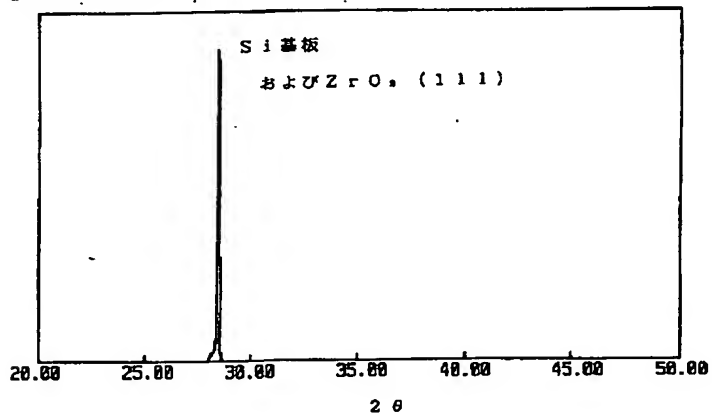


写真

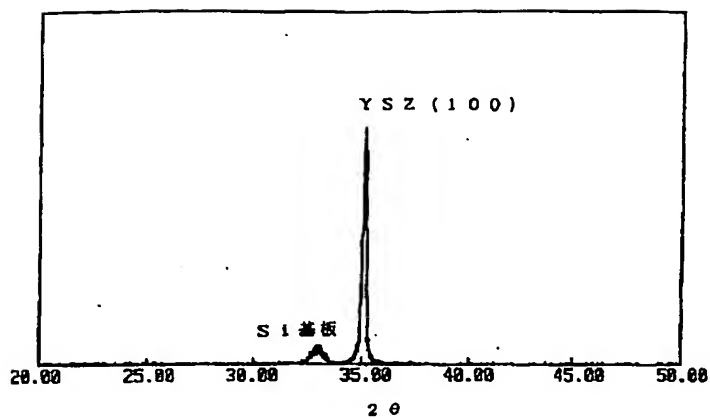
[Drawing 9]



[Drawing 10]

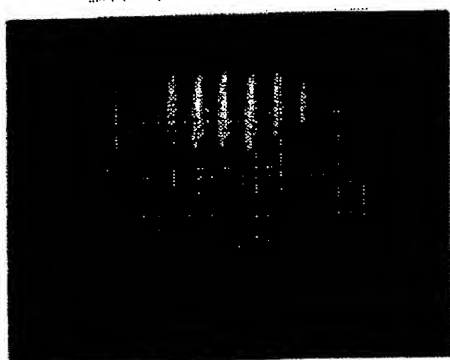


[Drawing 11]



[Drawing 12]

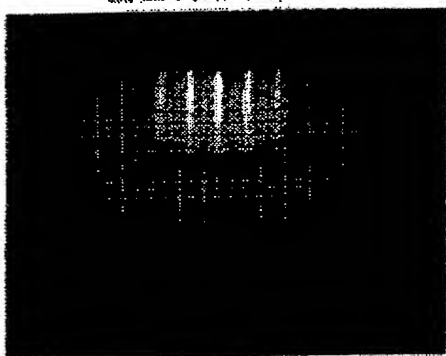
図面代用写真



写真

[Drawing 13]

図面代用写真

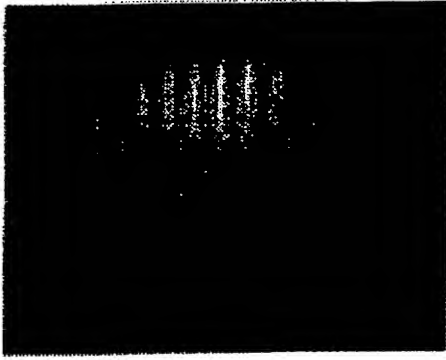


写真

[Drawing 14]



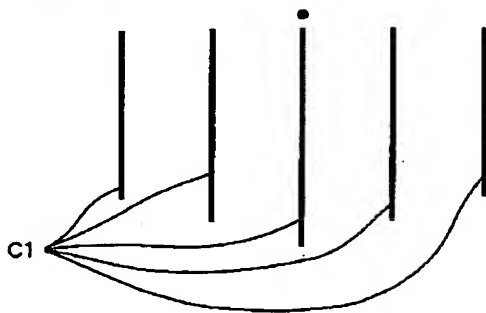
図面代用写真



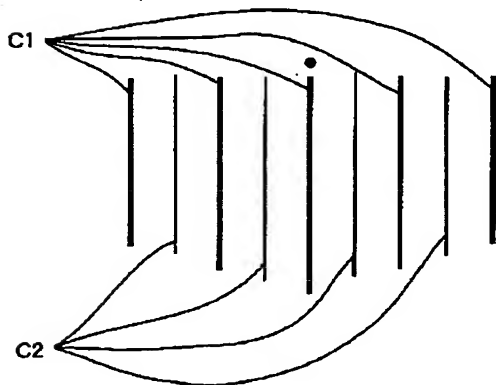
写真

[Drawing 15]

(a)



(b)



[Translation done.]